



# Recherches sur le bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux : Etudes sensorielle et moléculaire d'un concept olfactif complexe

Magali Picard

## ► To cite this version:

Magali Picard. Recherches sur le bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux : Etudes sensorielle et moléculaire d'un concept olfactif complexe. Ingénierie des aliments. Université de Bordeaux, 2015. Français. NNT : 2015BORD0299 . tel-01345846

**HAL Id: tel-01345846**

**<https://theses.hal.science/tel-01345846>**

Submitted on 16 Jul 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

*Thèse présentée pour obtenir le grade de*

## **DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES DE LA VIE ET DE LA SANTÉ  
SPÉCIALITÉ OENOLOGIE

par

**Magali PICARD**

*Née le 10 septembre 1989 à Toulouse (31)*

---

### **RECHERCHES SUR LE BOUQUET DE VIEILLISSEMENT DES VINS ROUGES DE BORDEAUX**

**Études sensorielle et moléculaire d'un concept olfactif complexe**

---

Sous la direction du Dr. Stéphanie Marchand

Soutenue publiquement le 4 décembre 2015

#### **Membres du jury**

Mme D. VALENTIN	Professeur, AgroSup Dijon, France	Présidente
M. R. SCHNEIDER	Ingénieur de recherche, IFV Montpellier, France	Rapporteur
M. A.C. SILVA FERREIRA	Professeur, Universidade Católica Portuguesa, Portugal	Rapporteur
M. K. VAN LEEUWEN	Professeur, Bordeaux Sciences Agro, France	Examineur
Mme E. SARRAZIN	Responsable Recherche et Analyses Parfums, Chanel SAS, France	Membre invité
Mme S. MARCHAND	Maître de Conférences, ISVV, Université de Bordeaux, France	Directrice de Thèse

**« Qui sait déguster ne boit plus jamais de vin mais goûte des secrets »**

Salvador Dali

*A mes parents,  
pour toutes les belles choses qu'ils m'ont apportées*

Je tiens tout d'abord à remercier Stéphanie Marchand, Maître de Conférences de l'Université de Bordeaux, pour m'avoir donné l'opportunité d'effectuer cette thèse et, qui plus est, sur un sujet aussi passionnant. Je la remercie plus particulièrement pour ses encouragements, ainsi que pour la confiance et l'indépendance qu'elle m'a accordée tout au long de ce projet. Qu'elle soit assurée ici de ma profonde reconnaissance.

Un grand merci à Gilles de Revel, Professeur et Directeur des formations de l'Institut des Sciences de la Vigne et du Vin, pour m'avoir permis de réaliser ce travail de recherche au sein de son laboratoire de chimie analytique. Je le remercie très chaleureusement pour son soutien permanent, ses conseils, et pour les nombreuses discussions qui m'ont permis d'enrichir ma connaissance œnologique et d'approfondir l'interprétation des résultats.

Madame Dominique Valentin, Professeur à AgroSup Dijon, m'a fait l'honneur de présider ce jury de thèse, je l'en remercie vivement. De plus, ses précieux conseils dans le domaine de la psychologie cognitive se sont avérés très pertinents dans l'avancement de cette thèse. Je lui témoigne mes plus sincères remerciements.

Messieurs Rémi Schneider, Ingénieur de Recherche à l'Institut Français de la Vigne et du Vin, et Antonio César Silva Ferreira, Professeur de l'Université Catholique du Portugal ont accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

Monsieur Kees van Leeuwen, Professeur à Bordeaux Sciences Agro, a accepté de faire partie de ce jury de thèse. Je le remercie sincèrement pour cela, et également pour sa disponibilité et son implication dans cette étude. Son expertise dans le domaine de la viticulture a été indispensable pour mener à bien cette thèse, et le sera très certainement dans la poursuite de ce travail.

Madame Elise Sarrazin, Responsable Recherche et Analyses Parfums au sein de la Société Chanel a accepté l'invitation de faire partie des membres du jury de cette thèse. J'en ai été très honorée, et je lui exprime toute ma reconnaissance.

Ce travail de recherche a été réalisé grâce au soutien financier du Conseil Interprofessionnel des Vins de Bordeaux, de FranceAgrimer et de la Région d'Aquitaine. Je leur exprime ici toute ma reconnaissance.

Je remercie Philippe Darriet, Professeur et Directeur de l'Unité de Recherche Œnologie, pour m'avoir accueillie quelques mois au sein de son laboratoire. Mes remerciements vont également à Cécile Thibon pour ses nombreux conseils dans l'analyse des thiols volatils. Je tiens à remercier plus particulièrement Pascaline Redon : merci pour ton aide et pour avoir toujours cherché à me faciliter le travail, sans que j'ai besoin de te demander quoi que ce soit.

Je remercie Axel Marchal et Jean-Philippe Roby pour leurs conseils avisés dans le choix des vins ainsi que pour leur participation, tout comme l'ensemble des membres du panel de professionnels, aux différentes dégustations qui se sont échelonnées au cours de ces trois ans. Un grand merci à toutes ces personnes qui ont pu se rendre disponibles, malgré des emplois du temps chargés.

Merci à Rémi Ghidossi pour son aide et sa disponibilité au début de ma thèse, ainsi qu'à Noëlle Marlière pour m'avoir guidée et conseillée dans le retraitement statistique de certains résultats.

J'adresse mes sincères remerciements aux différents Châteaux de la région bordelaise pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette étude et pour leur contribution à ce travail, notamment par le don de nombreux échantillons.

Mes remerciements vont aussi à l'ensemble du personnel administratif et scientifique de l'Institut des Sciences de la Vigne et du Vin que j'ai côtoyé au cours de ces trois années de thèse, avec des remerciements tout particuliers à Patrick et Manu pour leur disponibilité.

Un projet de recherche étant avant tout un travail d'équipe, je remercie chaleureusement Marie-Claire Perelló et Laurent Riquier pour leur soutien technique et leur disponibilité quotidienne. Merci à Vivian Burin pour sa sympathie, son aide et son encadrement durant les premiers mois de cette thèse. Je remercie Jean-Christophe Barbe, Maître de Conférences à Bordeaux Sciences Agro pour ses conseils dans la mise en œuvre des reconstitutions aromatiques. Merci également à Guillaume Antalick pour sa gentillesse et ses nombreuses suggestions qui m'ont permis de mener à bien l'analyse des terpènes. Enfin, merci à Céline Franc et Davide Slaghenaufi: merci pour votre soutien, autant scientifique que moral.

Quelques lignes ne suffiront pas pour exprimer mes plus profonds remerciements et mon amitié à Georgia Lytra et Sophie Tempère. Yulie, Sophie, je vous remercie pour votre implication et votre participation active à ce travail (et le mot est faible !). Sans votre présence, votre disponibilité et vos conseils pertinents et constructifs, cette thèse n'aurait pas été la même. Et au-delà de vos

compétences scientifiques, je tiens à saluer vos valeurs humaines et votre sensibilité qui sont, selon moi, les qualités indispensables à tout grand chercheur. Un grand merci pour les personnes que vous êtes !

Je tenais également à remercier de tout cœur les personnes et amis qui ont rendu ces trois ans d'autant plus agréables :

- Philou & Adrien, merci infiniment pour votre écoute et votre présence depuis le début ;
- Margaux, Maxime & Nicolas, merci pour votre bonne humeur, votre sensibilité et vos attentions qui ont égayé mon quotidien, à côté ou loin de la paillasse !
- Alexandra & Liming, mes copines de thèse, merci pour votre soutien infaillible ;
- Isa, Julien, Kléo, & Reyes, merci pour votre présence et votre joie de vivre ;
- Maroula & Marion, merci pour votre compréhension et votre soutien moral ;
- Mariette, Fety, Jin, Lucile, Jacques, Takis, Alice, Cécile & Marta, merci pour votre gentillesse et vos sourires ;

• La bande A7ienne (Marie, Julien, Claire, Elie, Arnaud, Benoît, Morgane, Lucile, Charles, Romain, Tiphaine, Maxime, Julie, Sara, Swann, Marc, Sam, Véro & Justine), les CPPIens (Maïtena, Laurence, Guillaume & Fabien), Robin, Marie, Mélissa & Hélène: un merci à chacun d'entre vous pour votre bonne humeur, un autre pour votre affection, une dizaine pour votre réconfort et mille mercis pour tous les bons moments partagés, à Bordeaux ou ailleurs !

Finalement, j'adresse un remerciement tout particulier à mes parents, sans qui ce travail n'aurait jamais été possible. Merci de m'avoir transmis un grand nombre de vos connaissances scientifiques, merci d'avoir toujours été là. Et merci d'avoir toujours su trouver les mots pour me soutenir, m'accompagner, et m'amener encore plus loin.





---

## VALORISATION DES TRAVAUX DE RECHERCHE

---



## PUBLICATIONS DANS DES REVUES SCIENTIFIQUES A COMITÉ DE LECTURE

**Picard, M.**, Tempere, S., de Revel, G., & Marchand, S. (2015). A sensory study of the ageing bouquet of red Bordeaux wines: a three-step approach for exploring a complex olfactory concept. *Food Quality and Preference*, 42, 110-122.

**Picard, M.**, Thibon, C., Redon, P., Darriet, P., de Revel, G., & Marchand, S. (2015). Involvement of dimethyl sulfide and several polyfunctional thiols in the aromatic expression of the aging bouquet of red Bordeaux wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63, 8879-8889.

**Picard, M.**, Lytra, G., Tempere, S., Barbe, J.C., de Revel, G., & Marchand, S. (2016). Identification of piperitone as an aroma compound contributing to the positive mint nuances perceived in aged red Bordeaux wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64(2), 451-460.

## COMMUNICATIONS AU COURS DE CONGRES INTERNATIONAUX

### *Communications orales*

**Picard, M.**, Thibon, C., Perelló, M-C., Redon, P., Darriet, P., de Revel, G., & Marchand, S. Contribution of several volatiles sulphur compounds in the aromatic expression of the wine ageing bouquet. **10ème Symposium International d'Œnologie de Bordeaux** (France), 29 juin-1er juillet 2015.

Marchand, S., Le Menn, N., **Picard, M.**, van Leeuwen, C., & de Revel, G. Highlight a link between nitrogen and hydric status of vine and the development of qualitative bouquet after ageing in red Bordeaux wines. **Macrowine**, Stellenboch (Afrique du Sud), 7-10 septembre 2014.

**Picard, M.**, Tempere, S., de Revel, G., & Marchand, S. Research on the wine ageing bouquet: from sensorial investigation to molecular analysis. **Wine Active Compounds**, Beaune (France), 26-28 mars 2014.

Marchand, S., **Picard, M.**, & de Revel, G. Bouquet of wine: volatile concept or molecular reality for qualitative ageing? What we know, what we suppose, what is to be discovered. **In Vino Analytica Scientia**, Reims (France), 2-5 juillet 2013.

### ***Communications affichées***

**Picard, M.**, Thibon, C., Perelló, M-C., Redon, P., Darriet, P., de Revel, G., & Marchand, S. The direct contribution of several volatiles sulphur compounds in the aromatic expression of the wine ageing bouquet. **In Vino Analytica Scientia**, Trente (Italie), 14-18 juillet 2015.

**Picard, M.**, Thibon, C., Perelló, M-C., Redon, P., Darriet, P., de Revel, G., & Marchand, S. Variations in ageing bouquet typicality and associated aromatic marker levels during ageing of red Bordeaux wines in three vineyards. **10ème Symposium International d'Œnologie de Bordeaux** (France), 29 juin-1er juillet 2015.

**Picard, M.**, Tempere, S., de Revel, G., & Marchand, S. Sensory definition of the wine ageing bouquet of red Bordeaux wines. **Macrowine**, Stellenbosch (Afrique du Sud), 7-10 septembre 2014.

Burin, V.M., Marchand, S., **Picard, M.**, Boridgnon-Luiz, M.T., & de Revel, G. Contribution to knowledge of bouquet of wines: Validation of HS-SPME-GC-MS method for quantification of heterocycles. **In Vino Analytica Scientia**, Reims (France), 2-5 juillet 2013.

### **COMMUNICATION ORALE POUR L'ECOLE DOCTORALE**

**Picard, M.** Research on the ageing bouquet of red Bordeaux wines: Sensory and molecular study of a complex olfactory concept. **Journée Scientifique de l'Ecole Doctorale des Sciences de la Vie et de la Santé**, Arcachon (France), 9 avril 2015.

### **COMMUNICATIONS ORALES GRAND PUBLIC**

**Picard, M.** Ma thèse en 180 secondes : recherches sur le bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux. **Assemblée générale Innovin (ISVV)**, Bordeaux (France), 21 mai 2015.

**Picard, M.**, & Marchand, S. Le bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux: étude d'un concept olfactif complexe. **Pint of Science**, Bordeaux (France), 20 mai 2015.

**Picard, M.** Le bouquet du vin. **Emission de radio *Que Cherchent-ils ?* RCF Bordeaux** (France), diffusée le 23 décembre 2013.

## SOMMAIRE

<b>LISTE DES ABBRÉVIATIONS</b>	<b>I</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX</b>	<b>III</b>
<b>LISTE DES FIGURES</b>	<b>VI</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>1</b>

### *Première partie*

---

## ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

---

<b>1. VIEILLISSEMENT DU VIN : DE L'ARÔME AU BOUQUET</b>	<b>6</b>
<b>1.1</b> Evolution de la composante aromatique	6
1.1.1 De l'arôme...	6
1.1.2 ... vers le bouquet	8
<b>1.2</b> Apparition du bouquet de vieillissement	8
1.2.1 Un équilibre d'oxydo-réduction indispensable	8
1.2.2 La signature de la qualité des grands vins de garde	9
1.2.3 Un phénomène aromatique complexe et polymorphe	9
<b>2. CONCEPTS SENSORIELS ET EXPERTISE</b>	<b>10</b>
<b>2.1</b> Notion de typicité	10
<b>2.2</b> Rôle de l'expertise dans le jugement de la typicité	14
2.2.1 Aptitude sensorielle	14
2.2.2 Mémorisation olfactive	15
2.2.3 Verbalisation	16
2.2.4 Experts sensoriels et experts produits	17
2.2.5 Conceptualisation	18
<b>2.3</b> Aspects méthodologiques	20
2.3.1 Tâche d'association libre	20
2.3.2 Evaluation de la typicité	21
2.3.3 Description sensorielle qualitative par génération d'un vocabulaire libre	22
2.3.4 Analyse descriptive quantitative : établissement de profils aromatiques	23
<b>3. ANALYSE CHIMIQUE DE L'ARÔME DU VIN</b>	<b>24</b>
<b>3.1</b> Préparation de l'échantillon : choix de la méthode d'extraction	24
3.1.1 Extraction liquide-liquide	24
3.1.2 Micro-Extraction en Phase Solide (SPME)	25
<b>3.2</b> Fractionnement de l'extrait de vin par chromatographie en phase liquide	25
<b>3.3</b> Analyses chromatographiques	26

3.3.1	Identification de zones odorantes par GC-Olfactométrie (GC-O)	26
3.3.1.1	Caractérisation des zones odorantes	27
3.3.1.2	Méthodes d'analyses en GC-O	27
3.3.2	Caractérisation chimique par GC-Spectrométrie de Masse (GC-MS)	28
<b>4.</b>	<b>COMPOSÉS AROMATIQUES FORMÉS OU CONSERVÉS DURANT LE VIEILLISSEMENT EN BOUTEILLE</b>	<b>30</b>
4.1	Composés aromatiques issus du bois de chêne	30
4.1.1	Lactones	30
4.1.2	Phénols issus du bois de chêne et aldéhydes phénoliques	31
4.1.3	Aldéhydes furaniques	31
4.1.4	Tabanone	31
4.1.5	Impact organoleptique des composés volatils du bois sur l'arôme des vins élevés en barrique	32
4.2	Hétérocycles aromatiques issus de la réaction de Maillard	36
4.3	Composés soufrés ayant un impact positif sur l'arôme du vin	39
4.3.1	Sulfure de diméthyle	39
4.3.2	Thiols volatils	41
4.3.2.1	Thiols variétaux et non variétaux	41
4.3.2.2	Réactivité des thiols volatils vis-à-vis des composants du vin	44
4.4	Terpènes et C13-norisoprenoïdes	47
4.4.1	Monoterpènes	47
4.4.2	C13-norisoprenoïdes	48
<b>5.</b>	<b>IMPACT DIRECT OU INDIRECT DES COMPOSES VOLATILS DANS LA COMPLEXITE AROMATIQUE DU VIN</b>	<b>51</b>
5.1	La complexité du vin : un équilibre aromatique	51
5.2	Impact direct : notion de seuil de détection	51
5.3	Effets de mélange	52
5.3.1	Interactions au sein de la fraction volatile	52
5.3.2	Interactions entre molécules volatiles et non-volatiles	53

## *Deuxième partie*

---

# CARACTERISATION SENSORIELLE DU CONCEPT DU BOUQUET DE VIEILLISSEMENT DES VINS ROUGES DE BORDEAUX

---

<b>CHAPITRE 1 :</b>	<b>Etude de la représentation mentale de la typicité du bouquet de vieillissement parmi les professionnels du vin</b>	<b>56</b>
<b>1.</b>	<b>INTRODUCTION</b>	<b>56</b>
<b>2.</b>	<b>MATERIEL ET METHODES</b>	<b>56</b>
2.1	Participants	56

2.2	Questionnaire en ligne -----	56
2.3	Analyse sémantique -----	58
<b>3.</b>	<b>RESULTATS-----</b>	<b>58</b>
3.1	Variabilité des réponses obtenues et catégorisation des répondants -----	58
3.2	Identification de catégories sémantiques relatives à la notion de bouquet de vieillissement -----	60
3.3	Importance du degré de connaissances dans le jugement de la typicité du bouquet de vieillissement -----	63
<b>4.</b>	<b>DISCUSSION-CONCLUSION -----</b>	<b>63</b>

## **CHAPITRE 2 : Définition sensorielle de la typicité du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux ----- 65**

<b>1.</b>	<b>INTRODUCTION-----</b>	<b>65</b>
<b>2.</b>	<b>MATERIEL ET METHODES-----</b>	<b>65</b>
2.1	Vins étudiés-----	65
2.2	Panel de dégustateurs -----	66
2.3	Conditions de dégustation-----	66
2.4	Tâche de typicité-----	66
2.5	Description olfactive -----	68
2.6	Analyse statistique des résultats-----	68
2.6.1	Analyse en Composantes Principales-----	68
2.6.2	Classification par Ascendance Hiérarchique -----	69
2.6.3	Fréquence de citations-----	69
2.6.4	Classification des nuées dynamiques ( <i>k-means</i> )-----	69
2.6.5	Analyse Factorielle des Correspondances -----	70
<b>3.</b>	<b>RESULTATS-----</b>	<b>70</b>
3.1	Degré de consensus entre les dégustateurs professionnels -----	70
3.2	Existence d'un gradient de typicité -----	71
3.3	Identification d'une signature olfactive -----	72
3.3.1	Descripteurs principaux ou « cœur sensoriel »-----	74
3.3.2	Relevance des notes empyreumatiques-----	76
3.3.3	Spécificité aromatique suivant l'origine géographique -----	78
<b>4.</b>	<b>DISCUSSION-CONCLUSION -----</b>	<b>79</b>

## **CHAPITRE 3 : Validation de la performance du panel et des descripteurs aromatiques représentatifs de la typicité du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux ----- 81**

<b>1.</b>	<b>INTRODUCTION-----</b>	<b>81</b>
<b>2.</b>	<b>MATERIEL ET METHODES-----</b>	<b>81</b>

<b>2.1</b>	Vins -----	81
<b>2.2</b>	Panel de dégustateurs -----	82
<b>2.3</b>	Conditions de dégustation-----	82
<b>2.4</b>	Tâche de typicité-----	83
<b>2.5</b>	Profils sensoriels-----	83
<b>2.6</b>	Analyses statistiques -----	83
<b>3.</b>	<b>RESULTATS-----</b>	<b>84</b>
<b>3.1</b>	Reproductibilité de la tâche de typicité et performance du panel-----	84
<b>3.2</b>	Identification des descripteurs aromatiques discriminants entre bons et mauvais exemples du bouquet de vieillissement -----	84
<b>4.</b>	<b>CONCLUSION -----</b>	<b>86</b>

### *Troisième partie*

---

## IDENTIFICATION ET QUANTIFICATION DE COMPOSÉS AROMATIQUES POTENTIELLEMENT IMPLIQUÉS DANS LA TYPICITÉ DU BOUQUET DE VIEILLISSEMENT DES VINS ROUGES DE BORDEAUX

---

### CHAPITRE 1 : Approche quantitative ciblée sur plusieurs familles de composés aromatiques 88

<b>1.</b>	<b>INTRODUCTION-----</b>	<b>88</b>
<b>2.</b>	<b>MATERIEL ET METHODES-----</b>	<b>90</b>
<b>2.1</b>	Vins étudiés-----	90
<b>2.2</b>	Solvants et consommables -----	90
<b>2.3</b>	Composés de référence -----	91
<b>2.4</b>	Méthodes de quantification GC-MS-----	94
2.4.1	Quantification des composés aromatiques issus du bois de chêne-----	94
2.4.1.1	Extraction liquide-liquide -----	94
2.4.1.2	Analyse GC-MS -----	94
2.4.2	Quantification de la tabanone -----	95
2.4.2.1	Extraction HS-SPME-----	95
2.4.2.2	Analyse GC-MS -----	95
2.4.3	Analyse des hétérocycles aromatiques -----	96
2.4.3.1	Extraction HS-SPME-----	96
2.4.3.2	Analyse GC-MS -----	96
2.4.4	Analyse des terpènes et C13-norisoprénoides-----	97
2.4.4.1	Extraction HS-SPME-----	97
2.4.4.2	Analyse GC-MS -----	97
2.4.5	Analyse du sulfure de diméthyle (DMS)-----	98
2.4.5.1	Extraction HS-SPME-----	98



2.4.5.2	Analyse GC-MS	98
2.4.6	Analyse des thiols volatils	99
2.4.6.1	Extraction spécifique des thiols volatils	99
2.4.6.2	Analyse GC-MS	100
2.5	Analyses statistiques	100
<b>3.</b>	<b>RESULTATS-DISCUSSIONS</b>	<b>101</b>
3.1	Contribution des composés aromatiques étudiés à la typicité du bouquet de vieillissement	101
3.1.1	Composés aromatiques issus du bois de chêne	101
3.1.2	Hétérocycles aromatiques de Maillard	102
3.1.3	Terpènes et C13-norisoprénoides	106
3.1.4	DMS et thiols volatils	106
3.2	Analyse PLS	109
3.3	Impact sensoriel du DMS, 3SH et 2FMT dans l'expression aromatique du bouquet de vieillissement	113
<b>4.</b>	<b>CONCLUSION</b>	<b>114</b>

## CHAPITRE 2 : Mise en évidence d'effets perceptifs à partir de reconstitutions aromatiques dans l'étude de l'expression sensorielle du bouquet de vieillissement ----- 120

<b>1.</b>	<b>INTRODUCTION</b>	<b>120</b>
<b>2.</b>	<b>MATERIEL ET METHODES</b>	<b>121</b>
2.1	Vins étudiés	121
2.2	Procédé d'extraction	121
2.3	Fractionnement en chromatographie liquide des extraits organiques	121
2.4	Analyse sensorielle	122
2.4.1	Paramètres généraux de dégustation	122
2.4.1.1	Panels	122
2.4.1.2	Conditions de dégustation	122
2.4.2	Description olfactive des fractions aromatiques	122
2.4.3	Tests triangulaires	123
2.4.4	Profils sensoriels	123
2.5	Préparation de solutions de référence	124
2.6	Analyses statistiques	124
2.6.1	Tests triangulaires	124
2.6.2	Profils sensoriels	125
<b>3.</b>	<b>RESULTATS-DISCUSSION</b>	<b>125</b>
3.1	Evaluation sensorielle de l'arôme global des vins	126
3.2	Identification de fractions aromatiques impliquées dans la typicité bouquet de vieillissement	126
3.3	Implication des fractions sélectionnées dans la perception globale de l'arôme	130
3.3.1	Par omission de la reconstitution aromatique totale	130

3.3.2	Par permutation entre reconstitutions aromatiques totales	131
3.4	Implication des fractions sélectionnées dans le descripteur « <i>menthe</i> » du bouquet de vieillissement	131
3.4.1	Effet de l'omission des fractions 16 et 17	132
3.4.2	Effet de la permutation des fractions 16 et 17 entre reconstitutions aromatiques	134
4.	CONCLUSION	136

## CHAPITRE 3: Caractérisation d'un composé associé à la nuance positive menthée des vins rouges de Bordeaux- Rôle particulier de la D,L-pipéritone 138

1.	INTRODUCTION	138
2.	MATERIEL ET METHODES	138
2.1	Vin et huiles essentielles étudiés	138
2.2	Procédé d'extraction des composés aromatiques volatils	139
2.2.1	Extraction du vin	139
2.2.2	Extraction des huiles essentielles	139
2.3	Fractionnement en chromatographie liquide des extraits organiques	140
2.4	Extraction des fractions 16 et 17	140
2.5	Analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à l'olfactométrie (GC-O)	140
2.5.1	Panel	140
2.5.2	Méthode d'analyse	140
2.6	Analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS)	141
2.7	Détermination des Indices Linéaires de Rétention (ILR)	141
3.	RESULTATS-DISCUSSION	142
3.1	Recherche par GC-O de zones odorantes associées à la note menthée dans les fractions 16 et 17 de l'extrait de vin	142
3.2	Analyse par GC-MS des fractions 16 et 17 obtenues à partir des extraits organiques de vin et d'huiles essentielles	146
3.3	Identification de la D,L-pipéritone dans les fractions 16 et 17 du vin	148
4.	CONCLUSION	152

## CHAPITRE 4 : Quantification et impact organoleptique de la D,L-pipéritone dans les vins rouges de Bordeaux 153

1.	INTRODUCTION	153
2.	MATERIEL ET METHODES	153
2.1	Vins analysés	153
2.2	Méthode de quantification de la pipéritone par HS-SPME-GC-MS	153
2.3	Analyse sensorielle	154

2.3.1	Paramètres généraux de dégustation -----	154
2.3.2	Reconstitutions aromatiques à partir d'extraits de vin -----	155
2.3.2.1	<i>Extraction et fractionnement</i> -----	155
2.3.2.2	<i>Profils sensoriels</i> -----	155
2.3.3	Influence du niveau de concentration de la D,L-pipéritone sur le caractère menthé des vins --	155
<b>2.4</b>	<b>Analyses statistiques -----</b>	<b>156</b>
2.4.1	Données chimiques -----	156
2.4.2	Données sensorielles -----	156
2.4.2.1	<i>Profils sensoriels</i> -----	156
2.4.2.2	<i>Tests de classement par rangs</i> -----	156
<b>3.</b>	<b>RESULTATS-DISCUSSION -----</b>	<b>157</b>
3.1	Mise au point de la méthode de quantification en HS-SPME-GC-MS de la D,L-pipéritone -----	157
3.2	Teneurs de la D,L-pipéritone dans les vins rouges de Bordeaux et étude de sa contribution à la typicité du bouquet de vieillissement -----	158
3.3	Impact sensoriel de la D,L-pipéritone dans la nuance aromatique menthée des vins rouges de Bordeaux -----	163
3.3.1	Expériences de reconstitutions aromatiques -----	163
3.3.2	Ajout de la D,L-pipéritone dans les vins à des concentrations croissantes -----	164
<b>4.</b>	<b>CONCLUSION -----</b>	<b>165</b>

## *Quatrième partie*

---

# ETUDE DE L'ORIGINE DU BOUQUET DE VIEILLISSEMENT CONTRIBUTIONS POSSIBLES DU MILLESIME, DE L'ASSEMBLAGE ET DU TERROIR

---

<b>1.</b>	<b>INTRODUCTION -----</b>	<b>168</b>
<b>2.</b>	<b>MATERIEL ET METHODES -----</b>	<b>170</b>
2.1	Vins étudiés -----	170
2.2	Analyse sensorielle -----	170
2.2.1	Panel de dégustateurs -----	170
2.2.2	Conditions de dégustation -----	171
2.2.3	Tâche de typicité et profils sensoriels -----	171
2.3	Quantification GC-MS des marqueurs moléculaires du bouquet de vieillissement -----	171
2.4	Mesure du $\delta^{13}\text{C}$ de l'éthanol des vins -----	172
2.5	Analyses statistiques -----	172
<b>3.</b>	<b>RESULTATS-DISCUSSION -----</b>	<b>172</b>
3.1	Corrélation entre la typicité du bouquet de vieillissement et les concentrations en marqueurs moléculaires au cours de la conservation en bouteille -----	172

3.1.1	Influence de la durée de vieillissement en bouteille-----	172
3.1.2	Contribution des marqueurs moléculaires de la typicité à l'expression aromatique du bouquet de vieillissement-----	176
3.2	Implication de certains paramètres du terroir sur les teneurs en DMS, 2FMT, 3SH et D,L-pipéritone et dans l'expression de la typicité du bouquet de vieillissement-----	180
3.2.1	Influence du millésime et de la contrainte hydrique sur la typicité-----	180
3.2.2	Influence du cépage dominant dans les assemblages -----	184
4.	<b>CONCLUSION -----</b>	<b>188</b>
 <b>CONCLUSION GENERALE -----</b>		<b>193</b>
 <b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES -----</b>		<b>198</b>
 <b>ANNEXES -----</b>		<b>241</b>
 <b>ARTICLES SCIENTIFIQUES -----</b>		<b>272</b>

**LISTE DES ABBRÉVIATIONS**

2FMT	2-furanéméthanethiol
2M3F	2-méthyl-3-furanethiol
3-AFC	3-Alternative Forced Choice, 3-alternatives à choix forcé
3SH	3-sulfanylhexanol
4MSP	4-méthyl-4-sulfanylpentan-2-one
A3SH	Acétate de 3-sulfanylhexanol
ACP	Analyse en Composantes Principales
AFNOR	Association Française de normalisation
ANOVA	Analysis of Variance, <i>Analyse de la variance</i>
BMT	Benzèneméthanethiol
DMS	Sulfure de diméthyle
E2SP	2-sulfanylpropionate d'éthyle
E3SP	3-sulfanylpropionate d'éthyle
EN	Norme Européenne
F	Fractions
FID	Flame Ionization Detector, <i>détecteur à ionisation de flamme</i>
GC-MS	Gas Chromatography- Mass Spectrometry, <i>Chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie de masse</i>
GC-O	Gas Chromatography-Olfactometry, <i>Chromatographie en phase gazeuse- olfactométrie</i>
HS	Head Space, <i>espace de tête</i>
ILR	Indice Linéaire de Rétention
ISO	International Organisation for Standardization, <i>Organisation internationale de normalisation</i>

ISVV	Institut des Sciences de la Vigne et du Vin
m/z	Rapport masse sur charge des ions
NaCl	Chlorure de sodium
NaOH	Hydroxyde de sodium
NIST	National Institute of Standards and Technology
<i>p</i> -HMB	Acide <i>p</i> -hydroxymercuribenzoïque
RA	Reconstitution Aromatique
RA <sub>tot</sub>	Reconstitution Aromatique totale
SIM	Selected Ion Monitoring
SPME	Solid Phase Micro-Extraction, <i>Micro-extraction en phase solide</i>
uma	Unité de masse atomique
ZO	Zone Odorante

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau 1.</b> Caractéristiques sensorielles et concentrations mesurées dans les vins rouges des différents composés aromatiques issus du bois de chêne étudiés -----	34
<b>Tableau 2.</b> Caractéristiques sensorielles et concentrations mesurées dans les vins rouges des différents hétérocycles aromatiques étudiés -----	38
<b>Tableau 3.</b> Caractéristiques sensorielles et concentrations mesurées dans les vins rouges des différents composés soufrés volatils étudiés -----	46
<b>Tableau 4.</b> Caractéristiques sensorielles et concentrations mesurées dans les vins rouges des différents monoterpènes et C13-norisoprénoides étudiés -----	50
<b>Tableau 5.</b> Caractéristiques socio-démographiques des 3 groupes de répondants au questionnaire en ligne (n=144)-----	57
<b>Tableau 6.</b> Caractéristiques des 30 vins rouges de Bordeaux dégustés -----	67
<b>Tableau 7.</b> Liste des 69 descripteurs aromatiques générés par le panel de professionnels et leur catégorisation en 5 classes aromatiques -----	77
<b>Tableau 8.</b> Caractéristiques (appellation et millésime) et typicité (bons ou mauvais exemples) des 10 vins rouges de Bordeaux sélectionnés-----	82
<b>Tableau 9.</b> Mesure du niveau d'intensité des sept descripteurs aromatiques étudiés dans les dix vins rouges de Bordeaux décrits-----	85
<b>Tableau 10.</b> Caractéristiques (appellation, millésime, code) et note de typicité des 24 vins rouges de Bordeaux analysés -----	89
<b>Tableau 11-1.</b> Composés de référence pour le dosage des composés aromatiques issus du bois de chêne-----	91
<b>Tableau 11-2.</b> Composés de référence pour le dosage des hétérocycles aromatiques-----	91
<b>Tableau 11-3.</b> Composés de référence pour le dosage des terpènes et C13-norisoprénoides -----	91
<b>Tableau 11-4.</b> Composés de référence pour le dosage du DMS et des thiols volatils-----	91
<b>Tableau 12.</b> Conditions d'extraction et d'analyse pour le dosage des composés aromatiques issus du bois de chêne -----	95
<b>Tableau 13.</b> Conditions d'extraction et d'analyse pour le dosage de la tabanone -----	96
<b>Tableau 14.</b> Conditions d'extraction et d'analyse pour le dosage des hétérocycles aromatiques-----	97
<b>Tableau 15.</b> Conditions d'extraction et d'analyse pour le dosage des terpènes et C13-norisoprénoides -----	98
<b>Tableau 16.</b> Conditions d'extraction et d'analyse pour le dosage du DMS-----	99
<b>Tableau 17.</b> Conditions d'extraction et d'analyse pour le dosage des thiols volatils -----	100
<b>Tableau 18-1.</b> Gamme de concentrations et concentration moyenne des composés volatils du bois de chêne dans les 24 vins rouges de Bordeaux analysés et classés suivant leur appartenance à la typicité du bouquet de vieillissement -----	103

<b>Tableau 18-2.</b> Gamme de concentrations et concentration moyenne des hétérocycles aromatiques dans les 24 vins rouges de Bordeaux analysés et classés suivant leur appartenance à la typicité du bouquet de vieillissement-----	103
<b>Tableau 18-3.</b> Gamme de concentrations et concentration moyenne des terpènes et C13-norisoprénoides dans les 24 vins rouges de Bordeaux analysés et classés suivant leur appartenance à la typicité du bouquet de vieillissement-----	103
<b>Tableau 18-4.</b> Gamme de concentrations et concentration du DMS et des thiols volatils dans les 24 vins rouges de Bordeaux analysés et classés suivant leur appartenance à la typicité du bouquet de vieillissement-----	103
<b>Tableau 19.</b> Résultats du test de corrélation de Pearson entre les teneurs en DMS, 2FMT, 3SH et les intensités des descripteurs aromatiques étudiés -----	115
<b>Tableau 20.</b> Test triangulaires réalisés sur les différentes reconstitutions aromatiques -----	123
<b>Tableau 21.</b> Profils sensoriels réalisés sur les différentes reconstitutions aromatiques des vins MX04 et P12 -----	124
<b>Tableau 22.</b> Références odorantes utilisées lors des profils sensoriels des sept descripteurs aromatiques étudiés -----	125
<b>Tableau 23.</b> Caractéristiques et propriétés sensorielles des vins utilisés pour les diverses reconstitutions aromatiques -----	127
<b>Tableau 24.</b> Description par olfaction directe des fractions aromatiques 3 à 25 des vins MX04, P98 et P04 -----	129
<b>Tableau 25.</b> Différences sensorielles observées entre les reconstitutions aromatiques des quatre vins étudiés -----	130
<b>Tableau 26.</b> Différences globales observées à partir des reconstitutions aromatiques des vins P98 et P04 -----	131
<b>Tableau 27.</b> Reconstitutions aromatiques en solution hydroalcoolique (12 %, v/v) des vins MX04 et P12. Mesure du niveau d'intensité moyenne des sept descripteurs aromatiques étudiés-----	133
<b>Tableau 28.</b> Reconstitutions aromatiques partielles en solution hydroalcoolique (12 %, v/v) des vins MX04 et P12. Mesure du niveau d'intensité moyenne des sept descripteurs aromatiques étudiés---	134
<b>Tableau 29.</b> Reconstitutions aromatiques en solution hydroalcoolique (12 %, v/v) des vins MX04 et P12. Mesure du niveau d'intensité moyenne des sept descripteurs aromatiques étudiés-----	136
<b>Tableau 30.</b> Origine des huiles essentielles utilisées -----	139
<b>Tableau 31.</b> Zones odorantes détectées par GC-O sur colonne polaire BP21 dans les extraits organiques des fractions 16 et 17 du vin MX04-----	143
<b>Tableau 32.</b> Zones odorantes détectées par GC-O sur colonne apolaire HP5 dans les extraits organiques des fractions 16 et 17 du vin MX04-----	144



<b>Tableau 33.</b> Comparaison des Indices Linéaires de Rétention obtenus en GC-O et GC-MS sur colonne BP21 et HP5 du pic correspondant à la ZO1 dans les fractions 16 et 17 des extraits organiques de vin, d'huiles essentielles, et de la D,L-pipéritone de référence -----	148
<b>Tableau 34.</b> Conditions d'extraction et d'analyse pour le dosage de la D,L-pipéritone -----	154
<b>Tableau 35.</b> Profils sensoriels réalisés sur les différentes reconstitutions aromatiques du vin MX04155	
<b>Tableau 36.</b> Paramètres analytiques de la méthode de quantification de la D,L-pipéritone -----	157
<b>Tableau 37.</b> Résultats de recouvrement obtenus lors des ajouts dosés de la D,L-pipéritone dans un vin -----	158
<b>Tableau 38.</b> Note moyenne de typicité et teneurs de la D,L-pipéritone dans les 24 vins rouges de Bordeaux analysés -----	159
<b>Tableau 39.</b> Gamme de concentrations et concentration moyenne en D,L-pipéritone (ng/L) dans les 24 vins rouges de Bordeaux analysés, suivant leur appartenance à la typicité du bouquet de vieillissement -----	160
<b>Tableau 40.</b> Caractéristiques des 22 vins rouges issus de trois grands crus de la région bordelaise	169
<b>Tableau 41.</b> Corrélation entre l'âge du vin et la note de typicité, les teneurs en DMS, 2FMT, 3SH, et D,L-pipéritone -----	174
<b>Tableau 42.</b> Corrélation entre la note de typicité et les teneurs en DMS, 2FMT, 3SH, et D,L-pipéritone -----	175
<b>Tableau 43.</b> Corrélation entre les teneurs en DMS, 2FMT, 3SH, et D,L-pipéritone et les intensités des descripteurs aromatiques étudiés -----	178
<b>Tableau 44.</b> Valeurs du $\delta^{13}\text{C}$ de l'éthanol et notes de typicité du bouquet de vieillissement pour les vins des séries Margaux, Pomerol et Saint-Emilion -----	183
<b>Tableau 45.</b> Corrélation entre le pourcentage de Merlot et Cabernet Sauvignon dans les assemblages et les teneurs en DMS, 2FMT, 3SH, et D,L-pipéritone dans les vins des séries Margaux (rive « gauche ») et Pomerol (rive « droite »). -----	186



## LISTE DES FIGURES

<b>Figure 1.</b> Structures chimiques des isomères de la oak-lactone ( <i>cis</i> - et <i>trans</i> -).....	33
<b>Figure 2.</b> Structures chimiques de certains phénols volatils issus du bois et aldéhydes phénoliques présents dans les vins élevés en barrique .....	33
<b>Figure 3.</b> Structures chimiques du furfural et du 5-méthylfurfural.....	33
<b>Figure 4.</b> Structures chimiques des 5 isomères de la tabanone.....	33
<b>Figure 5.</b> Formation des composés aromatiques selon la réaction de Maillard dans les aliments.....	35
<b>Figure 6.</b> Structures chimiques des 21 hétérocycles aromatiques étudiés .....	37
<b>Figure 7.</b> Hypothèse de formation du 2FMT a partir du furfural réduit en alcool furfurylique par substitution nucléophile du groupement hydroxyle par le sulfure d'hydrogène .....	43
<b>Figure 8.</b> Addition nucléophile de thiol sur un alcène.....	44
<b>Figure 9.</b> Addition nucléophile d'un thiol sur une cétone $\alpha,\beta$ -insaturée .....	44
<b>Figure 10.</b> Addition nucléophile d'un thiol sur une quinone .....	44
<b>Figure 11.</b> Structures chimiques des composés soufrés (DMS et thiols volatils) étudiés.....	45
<b>Figure 12.</b> Structures chimiques des monoterpènes et C13-norisoprénoides étudiés.....	49
<b>Figure 13.</b> Représentation mentale du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux pour les professionnels issus du groupe 3 (n=93). .....	59
<b>Figure 14. (a)</b> Cercle de corrélation de l'Analyse en Composantes Principales (ACP) illustrant le consensus entre les dégustateurs professionnels sur la typicité du bouquet de vieillissement et <b>(b)</b> distribution des 30 vins rouges de Bordeaux dégustés .....	71
<b>Figure 15.</b> Dendogramme issu de la Classification Ascendante Hiérarchique des 30 vins rouges de Bordeaux dégustés, classés selon leur note de typicité du bouquet de vieillissement obtenue .....	73
<b>Figure 16.</b> Note moyenne de typicité du bouquet de vieillissement obtenue pour chaque vin.....	73
<b>Figure 17.</b> Nombre de dégustateurs professionnels ayant sélectionné chaque vin pour l'étape de l'analyse descriptive .....	74
<b>Figure 18.</b> Fréquence de citation des 33 descripteurs aromatiques des classes 1 à 3 (FO > 5 %) générés sur les 29 vins rouges de Bordeaux décrits. ....	75
<b>Figure 19.</b> Projection des sept descripteurs aromatiques et des vins dans l'espace de l'AFC (dimensions 1 et 2). ....	78
<b>Figure 20.</b> Intensité moyenne de la typicité et des sept descripteurs aromatiques dans les dix vins décrits .....	85
<b>Figure 21.</b> Cercle de corrélation issu de la régression PLS appliquée aux composés chimiques dosés, à l'âge et la note moyenne de typicité du bouquet de vieillissement pour les 24 vins rouges analysés. ....	111
<b>Figure 22.</b> Coefficients de régression obtenus par l'analyse PLS pour chaque variable chimique étudiée et concernant leur implication dans la note de typicité .....	113

<b>Figure 23.</b> Concentrations moyennes en DMS en fonction de la note moyenne de (a) sous-bois et (b) truffe dans 5 bons et 5 mauvais exemples du bouquet de vieillissement .....	115
<b>Figure 24.</b> Méthodologie générale mise en œuvre dans l'étude de l'expression aromatique du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux par fractionnement et reconstitutions aromatiques ...	119
<b>Figure 25.</b> Box plot illustrant l'intensité du descripteur « <i>menthe</i> » pour les reconstitutions aromatiques avec ou sans les fractions 16 et 17 pour les vins (a) MX04 et (b) P12.....	133
<b>Figure 26.</b> (a) Chromatogramme obtenu sur colonne polaire BP21 dans la fraction 17 de l'huile essentielle de menthe poivrée: focus sur le pic chromatographique du composé inconnu correspondant à la ZO1 (analyse SCAN) (b) Spectre de masse du composé inconnu dans la fraction 17 de l'huile essentielle de menthe poivrée (c) Spectre de masse de la 3-méthyl-6-(1-méthyléthyl)-2-cyclohexenone pipéritone identifiée selon la base de données spectrales NIST 2011 .....	145
<b>Figure 27.</b> (a) Chromatogramme obtenu sur colonne polaire BP21 dans la fraction 17 de l'extrait de vin : focus sur le pic chromatographique de la D,L-pipéritone (b) Spectre de masse de la D,L-pipéritone obtenu à partir de la fraction 17 de l'extrait de vin (analyse SIM). (c) Spectre de masse de la D,L-pipéritone obtenu à partir du produit de référence (analyse SCAN), interprétation et structure chimique de la D,L-pipéritone.....	147
<b>Figure 28.</b> Principales voies de biosynthèse des monoterpènes dans la menthe poivrée .....	149
<b>Figure 29.</b> Voie de synthèse du (-) menthol à partir de la (-)L pipéritone.....	149
<b>Figure 30.</b> Différences observées dans les teneurs en D,L-pipéritone (ng/L) pour les bons et mauvais exemples du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux. ....	160
<b>Figure 31.</b> Cercle de corrélation issu de la régression PLS des composés volatils, de l'âge et de la note moyenne de typicité du bouquet de vieillissement pour les 24 vins rouges analysés .....	161
<b>Figure 32.</b> Box plot illustrant l'intensité du descripteur « <i>menthe</i> » pour les reconstitutions aromatiques partielle, totale, et supplémentées en D,L-pipéritone.....	164
<b>Figure 33.</b> Evolution de la note moyenne de typicité et des concentrations en DMS, 2FMT, 3SH et D,L-pipéritone en fonction de l'âge des vins .....	173
<b>Figure 34.</b> (a) Cercle de corrélation de l'ACP représentant les corrélations entre la note de typicité, l'intensité des descripteurs aromatiques étudiés et les concentrations en marqueurs moléculaires et (b) distribution des vins dégustés.....	179
<b>Figure 35.</b> Box plot illustrant la distribution des teneurs en D,L-pipéritone (ng/L) pour les séries de vins Margaux et Pomerol issus de terroirs spécifiques (rive droite vs rive gauche).....	187
<b>Figure 36.</b> Concentrations moyennes en D,L-pipéritone en fonction de l'intensité moyenne du descripteur .....	187

---

## INTRODUCTION GENERALE

---



L'appréciation d'un grand vin de garde provient des sensations que sa dégustation procure, mais également de l'image que l'on s'en fait, mentalement construite à partir d'éléments divers dont la connaissance, la culture et l'expérience du dégustateur font partie. La qualité d'un vin est cependant plus aisée à reconnaître qu'à décrire (Amerine & Roessler, 1983 ; Hopfer & Heymann, 2014). Selon Jackson (2009), la perception globale de la qualité d'un grand vin se traduit comme « *the property of wine showing marked aromatic and flavour complexity, subtlety, harmony and development associated with a distinct aroma and aged bouquet* »\*.

Emile Peynaud, célèbre œnologue bordelais, définit le bouquet de vieillissement comme « *un mélange de parfums complexes qu'exhale le vin vieux dans le verre et qui se traduit par un fondu, un liant olfactif* » (Peynaud & Blouin, 2006). C'est au cours de la conservation d'un vin en bouteille, à l'abri de l'oxygène, que le bouquet de vieillissement - également appelé bouquet de réduction - va progressivement se développer. Au fil du temps, les arômes du vin passent des composantes variétales et fermentaires au bouquet de vieillissement. Aussi, un vin qui a réussi à garder un peu de son fruité originel tout en se complexifiant au cours de sa conservation, a de grandes chances de devenir une belle bouteille. Car c'est bien un bouquet de fragrances qui s'offrira au nez du dégustateur dans les meilleurs millésimes. Jacques Dupont (2005) soulignait d'ailleurs: « *ce "miracle", qui fait que les plus grands crus de Bordeaux et de Bourgogne (entre autres) traversent les années en conservant une complexité et une fraîcheur bluffant les meilleurs dégustateurs, est pour le moins déconcertant* ». De fait, le bouquet de vieillissement compte parmi les propriétés les plus intrigantes du vin et en fait un des phénomènes les plus recherchés par les viticulteurs et œnologues.

Entreprendre l'étude du bouquet de vieillissement au sens large implique non pas de caractériser un concept olfactif unique, mais d'évaluer différents profils aromatiques de vins, chacun résultant d'une combinaison de facteurs viticoles et œnologiques. En effet selon les régions, cépages, terroirs, et millésimes se combinent additionnant structure, arômes et saveurs afin de créer un subtil équilibre. Ainsi, « *la typicité d'un cru, ce goût et ce style qui lui sont propres, tiennent aux infinies possibilités des combinaisons des facteurs naturels et du savoir faire humain* ». (Dubourdieu, 2012). C'est pourquoi, dans le contexte de cette thèse, nous avons choisi de nous focaliser plus spécifiquement sur l'étude du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux. Le choix de la région bordelaise nous est apparu particulièrement judicieux en raison de la notoriété mondiale de ses grands vins, reconnus pour leur potentiel de garde (Langlois *et al.*, 2011).

---

\* *la propriété d'un vin traduisant une complexité aromatique, une harmonie et une subtilité associée au développement d'un arôme distinctif et d'un bouquet de vieillissement*

Ce choix permettra par ailleurs d'inscrire notre étude dans le contexte de la richesse des terroirs représentés au sein même de cette région viticole.

Il n'est pas toujours facile de traduire en un seul mot la perception des arômes que le temps a affinés. Ainsi, en raison de sa complexité aromatique, juger de la présence d'un bouquet de vieillissement dans un vin requiert des compétences perceptives, mais également des connaissances théoriques et des ressources lexicales. Il apparaît alors très probable que la représentation mentale d'un tel concept olfactif soit différente selon l'expertise et l'expérience des dégustateurs (Langlois *et al.*, 2011).

L'objectif général de cette étude est de définir sensoriellement le bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux et d'identifier les déterminants moléculaires associés. En effet nous postulons que le bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux s'articule autour de notes aromatiques bien spécifiques, reliées à la présence de certains marqueurs chimiques clés, et dont l'expression dépend des pratiques œnologiques et du terroir. Cependant, bien que les propriétés sensorielles de ce concept olfactif soient empiriquement décrites (Peynaud & Blouin, 2006), aucune démarche scientifique mettant en œuvre une analyse sensorielle et une étude moléculaire n'a été jusqu'à lors entreprise.

Dans un premier temps, une étude sensorielle sera menée afin de décrypter la typicité du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux. Une approche méthodologique combinant étude conceptuelle et dégustations de vins sera mise en place. De plus, le recours à un panel de professionnels du vin, issus de la région bordelaise et expérimentés, s'avèrera primordial pour identifier si un consensus dans le jugement de cette typicité peut être établi et dans ce cas, quel serait le vocabulaire aromatique le plus pertinent pour la décrire sensoriellement.

Nous nous attacherons ensuite à caractériser la signature chimique du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux et donc à identifier les marqueurs moléculaires responsables de son expression aromatique. Pour cela, une première approche ciblée sur des composés aromatiques connus, formés ou conservés au cours du vieillissement en bouteille, et participant positivement à l'arôme des vins vieux sera entreprise. La contribution sensorielle de certaines de ces molécules identifiées comme « clés » dans la typicité du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux sera précisée.

D'autre part, compte-tenu de la complexité de la matrice du vin et en s'appuyant sur les acquisitions récentes concernant l'importance des reconstitutions aromatiques dans l'identification



de composés volatils impliqués dans l'arôme et la typicité des vins (Lytra *et al.*, 2012a ; Schüttler, 2012 ; Stamatopoulous *et al.*, 2014), nous rechercherons de nouveaux déterminants moléculaires par la mise en œuvre de fractionnements d'extraits de vins et de reconstitutions aromatiques. L'identification de fractions aromatiques associées à certaines notes sensorielles caractéristiques du bouquet de vieillissement nous permettra ainsi de repérer, d'isoler et de caractériser les composés odorants responsables.

Enfin, la dernière partie de cette thèse sera plus particulièrement consacrée au rôle joué par certains paramètres œnologiques et du terroir sur l'expression de la typicité du bouquet de vieillissement. Dans ce cadre, les influences conjointes de la durée de conservation des vins en bouteille, du potentiel œnologique des millésimes ainsi que de l'assemblage sur son expression et sur les teneurs en déterminants moléculaires précédemment identifiés et quantifiés seront plus particulièrement analysées et discutées.



## **Première Partie**

---

### **REVUE BIBLIOGRAPHIQUE**

---



## 1. VIEILLISSEMENT DU VIN : DE L'ARÔME AU BOUQUET

### 1.1 Evolution de la composante aromatique

Le vin peut présenter une très grande diversité de tonalités aromatiques dans des registres de finesse et de complexité extrêmement variables. La personnalité organoleptique d'un vin dépend du terroir, du cépage, des conditions climatiques, des millésimes et de l'objectif supposé être commun du viticulteur et du vinificateur dans les conditions d'élevage et de conservation du vin. Ces derniers orientent, en fonction de leur objectif, leurs choix techniques tout comme les interventions viticoles, les dates de vendange, ou encore les conditions de vinification, d'élevage et de conservation du vin sous la contrainte des données du terroir s'exprimant durant un millésime. Ainsi, les grands vins à maturité s'apprécient par la perception d'une signature aromatique spécifique qui distingue les grands terroirs.

Cependant, nombreuses sont les confusions dans les termes employés pour désigner les odeurs du vin. Il apparaît alors important de distinguer l'*arôme*, désignant l'ensemble des caractéristiques odorantes des vins jeunes du *bouquet*, acquis par le vieillissement du vin et qui se développe et se complexifie avec le temps (Peynaud & Bouin, 2006).

#### 1.1.1 De l'arôme...

L'arôme d'un vin est extrêmement complexe. Il est le résultat cumulé des effets d'un ensemble très diversifié de molécules volatiles qui sont détectées et quantifiées à de très faibles concentrations (typiquement entre  $10^{-2}$  et  $10^{-12}$  g/L) (Polaskova *et al.*, 2008 ; Ebeler & Thorngate, 2009). Il est admis que les composés volatils intervenant dans la signature olfactive d'un vin appartiennent principalement aux grandes classes chimiques des alcools, esters, aldéhydes, acides, cétones, terpènes, phénols et composés soufrés. Leurs concentrations variables sont considérablement influencées par les paramètres viticoles et œnologiques (Jackson *et al.*, 1993 ; de Revel *et al.*, 1999 ; Francis & Newton, 2005). Maarse & Vischer (1989) ont estimé que plus de 800 composés volatils sont présents dans les vins. Seule une faible proportion de ces composés ont été quantifiés à des concentrations supérieures à leurs seuils de détection olfactif et donc jugés responsables d'odeurs caractéristiques (Guth, 1997a ; Culleré *et al.*, 2004 ; Zhang *et al.*, 2007 ; Villamor & Ross, 2013). Néanmoins, de récents travaux de recherche ont également montré que de nombreux composés volatils, en dessous de leur seuil de détection contribuent à la complexité aromatique du vin, notamment par le biais d'interactions perceptives (Pineau *et al.*, 2009 ; Lytra *et al.*, 2012a). Par ailleurs, des interactions physicochimiques entre les composés chimiques volatils

et la matrice peuvent également moduler la volatilité de certains odorants (Lorrain *et al.*, 2013 ; Villamor & Ross, 2013).

Parmi les nombreuses nuances qui constituent l'arôme d'un vin, on peut distinguer :

- **l'arôme primaire, ou variétal** qui préexiste dans le raisin. Les arômes primaires dépendent du cépage et proviennent du métabolisme du raisin au cours de sa maturation. Ces arômes sont présents soit à l'état odorant, contribuant à la palette aromatique du vin sans transformation préalable (Ebeler & Thorngate 2009 ; Gonzalez-Barreiro *et al.*, 2015), soit sous forme de composés inodores appelés « précurseurs d'arôme variétal » (en général conjugués d'acides aminés, de peptides ou de sucres) qui vont se révéler tout au long du procédé de vinification sous l'action de glycosidases et de peptidases endogènes au raisin ou rajoutées au moment du pressage (Günata *et al.* 1993 ; Lund & Bolhmann, 2006 ; Subileau *et al.*, 2008). Les composés volatils associés aux arômes variétaux sont principalement des monoterpènes, des norisoprenoïdes, des pyrazines et des composés soufrés (Villamor & Ross, 2013 ; Robinson *et al.*, 2014). Chaque cépage porte sa propre signature aromatique, plus ou moins intense et puissante qui se révèle sous l'influence des conditions climatiques, de la maturité des raisins, du pH, et des conditions de pressage et/ou de vinification conférant alors au vin sa typicité. Cela est particulièrement le cas pour les cépages dits aromatiques, tels le Riesling, le Sauvignon ou le Muscat pour lesquels l'arôme primaire est remarquablement intense (Peynaud & Blouin, 2006).
- **l'arôme secondaire** se révèle sous l'action des levures et des bactéries au cours des fermentations alcoolique et malolactique. Ainsi, le processus fermentaire favorise la formation d'esters, notamment les esters éthyliques d'acides gras et les acétates d'alcools supérieurs, considérés comme les principaux marqueurs des notes « fruitées » des vins jeunes (Escudero *et al.*, 2007 ; Pineau, 2007 ; Antalick *et al.*, 2011). Le fruité initial peut également s'en trouver modifié, avec l'apparition de notes « beurrées » et « lactées », en grande partie dues à la formation de diacétyl (Rankine *et al.*, 1969 ; de Revel, 1992).
- **l'arôme tertiaire** apparaît lors de l'élevage en fût de chêne et se développe au cours du vieillissement en bouteille. Cela est notamment le cas pour les vins rouges de Bordeaux, pour lesquels l'élevage en barrique va communiquer au vin des notes « boisées », « vanillées », « torréfiées », et « épicées » d'intensités variables suivant la nature et la chauffe de la barrique (Spillman *et al.*, 2004 ; Garde-Cerdan & Ancin-Azpilicueta, 2006 ; Prida & Chatonnet, 2010 ; Styger *et al.*, 2011). La nature chimique ainsi que la contribution sensorielle des composés aromatiques issus du bois de chêne seront plus largement détaillées par la suite (Partie I - Paragraphe 4.1, page 30).

### 1.1.2 ... vers le bouquet

L'évolution ultérieure des arômes tertiaires d'un vin au cours de sa conservation en bouteille et l'apparition du bouquet de vieillissement compte parmi ses propriétés les plus intrigantes. Le vieillissement en bouteille correspond à une évolution du vin en milieu réducteur, vers une qualité organoleptique supérieure à celle qu'il possédait au départ. Ainsi, bien que l'arôme tertiaire des vins rouges de Bordeaux accède à un certain niveau d'intensité aromatique en fût de bois, c'est en bouteille, à l'abri de l'oxygène, qu'il va atteindre son apogée et développer un bouquet de vieillissement. Selon Emile Peynaud, le bouquet de vieillissement (ou bouquet de réduction) s'exprime par « *une harmonie définitive des odeurs qui ne se réalise qu'avec la complicité du facteur temps* » (Peynaud & Blouin, 2006). La formation du bouquet de vieillissement est le siège de transformations chimiques complexes. Les arômes variétaux et fermentaires vont progressivement être complétés par une intensification et une complexification de l'odeur, avec une harmonisation des odeurs boisées et vanillées conférées par l'élevage et l'apparition de nuances aromatiques plus complexes (Jackson, 2009). Même si elles sont atténuées, les notes fruitées sont conservées et participent à la fraîcheur caractérisant le bouquet de vieillissement (Peynaud & Blouin, 2006).

## 1.2 **Apparition du bouquet de vieillissement**

### 1.2.1 Un équilibre d'oxydo-réduction indispensable

Seul un processus d'oxydation lent et maîtrisé contribue de façon positive à la maturation des grands vins de Bordeaux. Durant son vieillissement en barrique, le vin évolue dans un milieu pauvre en oxygène. Puis c'est en bouteille, que le vin évolue en milieu qualifié de « réducteur » par les professionnels. Ces conditions peuvent toutefois favoriser l'accumulation de notes soufrées trop prononcées qui confèrent alors au vin un manque de netteté, un caractère aillacé ou de chou cuit, traduisant un défaut de réduction (Lavigne *et al.*, 1993 ; Ugliano *et al.*, 2011). A l'inverse, le vieillissement oxydatif prématuré des vins rouges correspond à l'évolution organoleptique d'un vin vers des notes de fruits cuits tels le pruneau ou la figue au dépend des nuances de fruits frais caractéristiques des vins jeunes (Pons *et al.*, 2008). Rarement rencontré au cours de l'élevage, ce défaut d'oxydation apparaît le plus souvent après quelques années de conservation en bouteille et ceci indépendamment du cépage.

C'est grâce à un équilibre entre réactions de réduction et d'oxydation que va pouvoir se développer harmonieusement le bouquet de vieillissement d'un vin. Le reflet de cet équilibre d'oxydo-réduction pourrait être donné par la mesure du potentiel d'oxydo-réduction du vin au

cours de sa maturation en bouteille. Certains auteurs ont ainsi lié la formation d'un bouquet de vieillissement à une diminution progressive de ce potentiel (Ribéreau-Gayon, 1931) et suggèrent qu'il existerait une valeur limite, dans le cas notamment de contenants complètement étanches, en deçà de laquelle le bouquet de vieillissement ne se développerait plus ( $< 200$  mV) (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2012). Néanmoins, même s'il a donné lieu à de nombreux travaux et développements technologiques (Dikanovic-Lucan & Palic, 1995 ; Vivas *et al.*, 1995 ; Tomlinson & Kilmartin, 1997 ; del Alamo *et al.*, 2006), la mesure du potentiel d'oxydo-réduction reste délicate à mettre en œuvre et à interpréter en raison de la complexité du milieu générant une multiplicité de couples oxydo-réducteurs présents dans le vin.

### **1.2.2      La signature de la qualité des grands vins de garde**

La qualité des grands vins est intimement liée à leur aptitude au vieillissement, c'est-à-dire au développement de leur personnalité aromatique au cours de leur conservation en bouteille. Conceptuellement, le bouquet de vieillissement d'un vin est considéré comme un signe de qualité, associée à l'image prestigieuse de grands vins ayant un potentiel de garde (Cooper, 2008 ; Langois *et al.*, 2011).

Cette notion intrinsèque de qualité est cependant difficile à décrire (Amerine & Roessler, 1983 ; Hopfer & Heymann, 2014). Selon Jackson (2009), la qualité d'un vin est « *la propriété d'un vin développant une complexité, une harmonie et une subtilité aromatiques, révélant une personnalité propre et un bouquet de vieillissement* ». De plus, il apparaît que la subtilité et la finesse exprimées au travers de l'équilibre, de l'intensité et de la complexité aromatique du bouquet de vieillissement contribuent à définir la qualité des grands vins (Verdù Jover *et al.*, 2004 ; Parr *et al.*, 2011).

### **1.2.3      Un phénomène aromatique complexe et polymorphe**

La qualité aromatique des grands vins de garde, en partie traduite par la présence d'un bouquet de vieillissement, se caractérise par une large palette de nuances, formant un ensemble harmonieux où chacune d'entre elles est difficilement perceptible individuellement (Peynaud & Blouin, 2006). Son caractère polymorphe est un des phénomènes les plus impressionnants de l'œnologie mais également l'un des plus mal connus. En effet, à l'exception des travaux portant sur l'identification de certains composés chimiques du bouquet de vieillissement des vins de Riesling (Rapp, 1998 ; Simpson, 1979) et des Champagnes (Tominaga *et al.*, 2003a), peu d'études ont été menées jusqu'à présent sur l'identification des marqueurs, à la fois sensoriels et moléculaires, de ce concept olfactif.



Etudier le concept du bouquet de vieillissement implique la description sensorielle et chimique de vins pouvant présenter des caractéristiques aromatiques différentes, du fait de paramètres œnologiques variables dépendant du terroir (sol, cépage, climat) et des pratiques de vinification.

Concernant les vins rouges de Bordeaux, cette complexité est associée à la variété des sols (argilo-calcaires, graves, sables) en lien avec celle des cépages (Cabernet Sauvignon, Merlot, Cabernet franc, et dans une moindre mesure Carmenère, Malbec et Petit Verdot) rencontrés dans cette région viticole. Par exemple, le Merlot et le Cabernet Sauvignon, cépages majoritaires des vins rouges de Bordeaux, présentent des caractéristiques aromatiques différentes. Le Merlot confère au vin des notes aromatiques grillées, de fruits rouges, d'épices, de truffe ou de violette tandis que le Cabernet Sauvignon domine par son caractère de fruits noirs (cassis, mûre), de cèdre, de chocolat, végétal, réglissé et menthé (Dubourdieu, 2003 ; Peynaud & Blouin, 2006). Leurs nuances aromatiques peuvent également varier selon la nature du sol où la vigne est implantée (Dubourdieu, 2003 ; Carbonneau *et al.*, 2007). Par conséquent, la mosaïque des sols, la pluralité des cépages dans les assemblages, et la variabilité des conditions climatiques participent à la diversité des crus et des millésimes, pouvant alors moduler l'expression aromatique du bouquet de vieillissement.

Ainsi, en raison de la richesse des terroirs, le concept de bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux est susceptible de refléter plusieurs réalités sensorielles dont les caractéristiques communes devront être recherchées et décrites précisément.

## 2. CONCEPTS SENSORIELS ET EXPERTISE

### 2.1 Notion de typicité

Entreprendre l'étude du concept du bouquet de vieillissement nécessite tout d'abord d'identifier les éléments qui déterminent cette typicité. La notion de typicité renvoie à la caractérisation de ce qui constitue un type bien défini. Selon Salette (1997), la typicité est « *le caractère de ce qui est typique, de ce qui fait l'originalité* ». Il identifie par ailleurs le type comme « *le modèle, la référence, la forme idéale, qui réunit au plus haut degré les propriétés, les traits, les caractères essentiels d'une classe d'êtres ou de choses de même nature, de même catégorie* ». La typicité est donc une donnée caractéristique d'un produit, permettant à la fois de le différencier des non-types et de le reconnaître parmi ses pairs. Le produit type représente alors un « idéo-type », c'est-à-dire une forme représentative d'un groupe autour de laquelle peuvent osciller des variations individuelles, à l'intérieur même du groupe considéré (Salette, 1997).

Cette définition de Salette rejoint celle introduite par Rosh et Mervis (1975) dans leur étude de conceptualisation et de catégorisation. Selon eux, la typicité est un concept de psychologie cognitive, correspondant à la reconnaissance d'un objet comme étant représentatif de sa catégorie, partageant alors beaucoup d'attributs avec les autres membres de cette même catégorie et peu d'attributs avec les membres des autres catégories. Ainsi, « l'idéo-type » de Salette renvoie au « proto-type » de Rosh et Mervis. Un élément atypique se situera à la périphérie de la catégorie, au niveau de ses frontières. Les frontières des catégories ne sont pas forcément bien délimitées, elles peuvent être floues. L'appartenance à une catégorie ne répond donc pas à la règle du tout ou rien mais relève d'un continuum qui va des exemples très représentatifs jusqu'aux exemples non représentatifs, en passant par tous les degrés d'appartenance intermédiaires. Les catégories posséderaient donc une structure interne graduée où il existerait des différences interindividuelles entre les produits d'une même catégorie, tout comme des ressemblances avec les produits de catégorie voisine.

Ces auteurs parlent également « d'éléments typiques » ou de « la typicalité d'un élément » (Rosh & Mervis, 1975) afin appréhender les différents degrés auxquels un élément considéré est représentatif de sa catégorie. Ceci nous amène à introduire la notion de « typicalité ». La typicalité est le caractère typique représentatif d'une catégorie. Elle renvoie donc à un attribut d'appartenance à une catégorie. Le jugement de typicalité appliqué à un objet est un processus psycho-cognitif d'évaluation de cet objet par rapport au prototype qui lui sert de repère mental dans sa catégorie. Il permet de « ranger » cet objet dans une catégorie précise et aide à élaborer une décision de choix. Ainsi, dans le domaine du marketing, de nombreuses marques tentent de s'imposer comme l'élément le plus typique de leur catégorie.

Ces différents travaux conduisent à conclure que typicité et typicalité sont deux notions proches sans être toute fois synonymes, et que leurs définitions méritent d'être précisées et étudiées (Passebois-Ducros *et al.*, 2012).

Selon Giraud (2005), « *la typicité est une notion qui hésite entre le monde de la production, dont elle est originaire, et celui de la consommation, où elle opère* ». Ainsi, il suggère que la typicité peut être définie (i) du point de vue de la production, comme un trait de caractère distinctif d'un produit, fondé sur un lien au lieu ou au terroir (typicité) et (ii) du point de vue de la consommation, comme le degré de représentativité d'un objet dans une catégorie (typicalité).

Cette différenciation entre concept de typicité et de typicalité est aussi soulignée par d'autres auteurs. Trognon (2005) distingue :

- la *typicalité* qui renvoie à la similarité entre deux produits, permettant la reproduction de cette spécificité et donnant alors au produit type un caractère relativement homogène dans le temps.
- la *typicité* qui renvoie à la dissemblance entre deux produits c'est-à-dire à l'existence pour un produit de caractères qu'il ne partage pas avec d'autres.

Dans le domaine du vin, Passebois-Ducros *et al.* (2012) distinguent quant à eux les notions de *typicalité* et de *typicité* en termes de degré d'expertise. Selon eux, le choix de la terminologie est dépendant de facteurs à la fois intrinsèques et extrinsèques.

Les qualités gustatives d'un vin demeurant un des facteurs déterminants de la *typicalité* perçue (dans le sens de la psychologie cognitive), les professionnels du vin ont généralement recouru au terme de *typicité* en considérant qu'un vin typique présenterait des caractéristiques sensorielles intrinsèques. Pour eux, la typicité exprime la capacité d'un vin à représenter le terroir qui l'a fait naître et est le reflet de différentes dimensions inter-reliées, comme le site, le climat, l'encépagement, la nature des sols, les pratiques culturales et œnologiques.

*A contrario*, en raison de la difficulté du jugement de typicité sensorielle, les consommateurs évalueraient la *typicité* des vins essentiellement par rapport à leur *typicalité* extrinsèque et à travers leurs attributs visibles (lieu de production, forme de la bouteille, nom de la marque, étiquette ou encore prix). Le jugement de *typicalité* apparaît donc déterminant dans la catégorisation des produits de la part des consommateurs. Dans le contexte du vin, l'influence des caractéristiques extrinsèques du produit sur l'appréciation de ses caractéristiques intrinsèques paraît déterminante dans le processus de choix, même si les consommateurs les plus experts seront probablement les moins dépendants de cette influence des caractéristiques extrinsèques sur l'appréciation des caractéristiques sensorielles intrinsèques.

Il est important de souligner que la notion de typicité ne doit pas être confondue avec celle de qualité. Selon Cadot (2006), «*un produit typique n'est pas synonyme de produit de qualité : un produit «bien fait» peut ne pas être typique, de la même manière, certains défauts du «standard» peuvent faire la typicité*». De plus, dans la mesure où il existe une variété de produits appartenant au groupe, et où chaque produit est *a priori* «également» typique, la typicité n'est pas une norme définie par une valeur moyenne et des écarts à cette moyenne. La qualité résulte d'un compromis raisonné alors que la typicité est issue de la volonté d'un consensus.

Dans le domaine olfactif, Chrea *et al.* (2005) associent la typicité à une catégorisation perceptuelle où les odeurs seraient classées selon un gradient de typicité au sein d'une même catégorie. Selon

eux, la typicité serait associée à un degré de représentativité d'une odeur dans une catégorie, certaines odeurs représentant mieux la catégorie que d'autres. Les mêmes résultats sont présentés dans des études conceptuelles appliquées à l'œnologie, où la reconnaissance de l'appartenance à une typicité serait, non pas basée sur une catégorisation stricte, mais plutôt sur l'existence d'un continuum sensoriel (Ballester *et al.*, 2005 ; Ballester *et al.*, 2008 ; Cadot *et al.*, 2010 ; Jaffré *et al.*, 2011 ; Schüttler *et al.*, 2015).

En œnologie, ce terme de typicité est relativement récent. Apparue au début des années 80 pour caractériser d'un point de vue sensoriel des vins expérimentaux issus de différents terroirs, le concept de typicité répondrait aux caractéristiques générales résultant du cépage, du sol et des techniques de vinifications (Sauvageot, 1994). La typicité inclurait alors des dimensions sensorielles, techniques et environnementales et pourrait être définie comme un ensemble de propriétés de distinction et d'appartenance à une catégorie. Cette définition de Casabianca *et al.* (2005) rejoint celle de Salette (1997). Plus tard, Le Fur (2010) enrichira la définition de la typicité comme la convergence entre un espace produit, c'est-à-dire une catégorie de vins préétablie, fondée sur des critères géographiques et techniques (type de vinification et cépage(s) d'origine) et un espace sensoriel reposant à la fois sur des critères purement sensoriels et sur les représentations mentales que se forge un groupe humain de référence porteur d'un savoir-évaluer. La perception de la typicité renvoie donc à une construction sociale, nécessitant un consensus au sein d'un groupe humain de référence. C'est ce groupe humain de référence qui assume la genèse de la typicité puis qui en assure sa reconnaissance en choisissant les caractéristiques à retenir (Casabianca *et al.*, 2005 ; Casabianca, 2012). La vérification de l'existence d'un espace sensoriel propre à une catégorie, donc d'une typicité, apparaît comme la condition nécessaire à la caractérisation des propriétés représentatives de cette catégorie, conduisant ainsi à la notion d'image sensorielle (Salette, 1997 ; Perrin *et al.*, 2009)

Pour conclure, on peut rapprocher la notion de typicité d'un vin à la notion de ressemblance : chaque vin est différent, mais certaines caractéristiques sont partagées par la famille. Ainsi, selon Salette (2006), *“estimer qu'un vin est typique ce n'est pas exiger sa correspondance à un standard fixe, c'est simplement le reconnaître comme faisant partie d'une même famille”*. Ce ne sont pas les caractéristiques qui sont spécifiques, mais un ensemble de caractéristiques liées qui sont partagées. De multiples facettes sont donc à prendre en compte dans le jugement de l'appartenance ou non d'un vin à une typicité. Ainsi, un vin typique devrait présenter des caractères organoleptiques spécifiques, reconnaissables par l'amateur comme par le professionnel, associés à un terroir et difficilement copiables, reflétant une image contemporaine et permettant d'anticiper l'évolution de ses caractères sensoriels avec le temps. Ce jugement d'appartenance

d'un vin à une typicité devra également intégrer la compréhension de l'ensemble des décisions humaines prises tout au long de ses étapes d'élaboration (Dubourdieu, 2012). En conclusion de sa définition de la typicité, Bottois (2007) écrivait d'ailleurs : *« la principale difficulté est d'assumer cette diversité et d'en faire un atout. S'il est sans doute plus facile de consommer un produit sans défaut mais banal, il est sûrement plus enrichissant et plaisant de consommer un produit original, pour peu que nous ayons les éléments nous permettant d'en comprendre la richesse »*.

Ces différentes définitions du terme « *typicité* » nous permettent donc de comprendre que, d'un point de vue sensoriel, la typicité du concept du bouquet de vieillissement doit être définie non seulement par la mise en évidence de critères de distinction entre des vins présentant ce bouquet de vieillissement et ceux n'en présentant pas, mais également par l'identification de caractéristiques sensorielles communes et partagées entre les vins présentant ce bouquet de vieillissement.

## **2.2 Rôle de l'expertise dans le jugement de la typicité**

La typicité d'un produit ne peut être définie et reconnue qu'à partir d'expériences mémorisées et de références, conduisant à la construction d'une image sensorielle plus ou moins complexe. Ainsi, il s'avère nécessaire que les juges de cette typicité possèdent une aptitude et une mémoire sensorielles suffisantes, une formation spécifique ainsi qu'une connaissance des échantillons étudiés (Salette, 1997). Dans notre étude sensorielle sur le bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux, le recours à un panel de dégustateurs experts s'est donc avéré primordial pour juger de l'appartenance des vins étudiés à la typicité de ce concept sensoriel. En effet, ces juges présentent des capacités perceptives et mentales développées et semblent donc d'avantage prédisposés à se prononcer sur le niveau de typicité d'un vin que les novices.

### **2.2.1 Aptitude sensorielle**

Un expert peut être défini comme un individu qui a une connaissance approfondie d'un objet, reposant à la fois sur un savoir et un savoir-faire (Casabianca, 2012). Il se différenciera donc du novice qui n'a pas de connaissances particulières de ce même objet.

Du fait de la complexité du vin, les auteurs en œnologie préfèrent généralement confier le jugement de la typicité à des experts (Moio *et al.*, 1993). Parr *et al.* (2002) définissent les experts du vin selon les critères suivants :

- producteurs de vin
- chercheurs ou enseignants en œnologie travaillant conjointement avec la production et/ou l'évaluation de vins

- professionnels du vin (œnologues, juges ou écrivains en œnologie)
- étudiants diplômés en viticulture ou en œnologie ayant participé à plusieurs cours de dégustation
- personnes ayant plus d'une dizaine d'années d'expérience dans les métiers du vin.

Les études comparant les performances perceptives des experts et des novices ont montré que les performances des experts pour des tâches principalement perceptives sont seulement légèrement meilleures que celles des novices. Il semblerait que les différences de discrimination observées seraient dues principalement à des différences de familiarité et d'exposition aux odeurs, et non à une meilleure sensibilité olfactive (Bende & Nordin, 1997 ; Parr *et al.*, 2002). Ainsi, il semble que lorsque experts et non experts comparent des vins en se basant sur la seule dimension perceptive, c'est-à-dire sans faire appel à une référence explicite au langage ou à la mémorisation d'un concept précisément défini, ils réalisent des jugements olfactifs similaires (Chollet & Valentin, 2000). Cependant, de part leurs dégustations régulières, les experts pourraient développer certaines capacités perceptives que n'auraient pas des non experts. En effet, dans l'exercice de leur profession ils sont fréquemment, voire quasi-quotidiennement, amenés à déguster des vins. Parr *et al.* (2002 & 2004) ont d'ailleurs montré que la reconnaissance d'odeurs spécifiques au vin était supérieure chez des experts comparés à des novices. Cette capacité pourrait être le résultat d'un apprentissage perceptif, qui leur permettrait de diriger leur attention sur les caractéristiques discriminantes des vins. Par exemple dans leur étude sur la typicité des vins de Chardonnay, Ballester *et al.* (2008) ont mis en évidence que la capacité à distinguer des vins issus de cépages Melons de Bourgogne de ceux issus de cépages de Chardonnay, était meilleure chez des experts que chez des novices.

Solomon (1997) a comparé des dégustateurs experts et novices dans la catégorisation de vins quand plusieurs dimensions perceptives sont impliquées. Les novices avaient tendance à regrouper les vins selon des repères sensoriels simples et bien marqués (sensations fruitées, sucrées ou amères) tandis que les experts fondaient leur tâche de catégorisation sur la nature du cépage d'origine. Les experts connaissent donc l'influence qu'exercent les différentes pratiques culturelles et œnologiques sur les caractéristiques sensorielles des vins. Ces résultats suggèrent que l'acquisition d'une expertise en vin entraîne une modification des systèmes de classification et que les similarités entre les vins ne sont alors plus évaluées de la même façon.

### 2.2.2 Mémorisation olfactive

Il est possible que la connaissance conceptuelle des experts joue un rôle dans leur meilleure performance de catégorisation, du fait que les experts présentent une mémoire olfactive supérieure

(Parr *et al.*, 2004). Lors de l'évaluation d'un vin, les experts pourraient par exemple percevoir une caractéristique sensorielle qui leur permettrait ensuite de retrouver le type de vin étudié, dans la mesure où ils ont intégré dans leur mémoire des indices sensoriels spécifiques à ce type de vin. Cette organisation construite selon une structure hiérarchisée de leurs connaissances liées au vin pourrait donc les aider dans les tâches de catégorisation et de discrimination. En effet, dans leur analyse sensorielle des vins, les experts focaliseraient leur attention sur des caractéristiques acquises à long terme par leur expérience et leur apprentissage, et ne retiendraient alors que les attributs les plus pertinents pour répartir les vins dans des catégories (Hughson & Boakes, 2002). D'autre part, Tempere *et al.* (2015) ont montré que les experts présentaient des capacités supérieures aux novices dans l'identification de molécules clés du vin. Bien que le processus de leur reconnaissance mentale ne soit pas complètement élucidé, leur temps de réponse pour reconnaître ces odeurs est plus long que celui des novices, suggérant ainsi un processus intellectuel plus complexe, faisant appel à des informations sensorielles stockées dans leur mémoire à long terme.

### 2.2.3 Verbalisation

Les experts sont également plus performants pour communiquer sur les propriétés sensorielles des vins que ne le sont les novices. De nombreuses études ont mis en évidence la plus grande facilité des experts à décrire et discriminer les vins sur la base du langage (Chollet & Valentin, 2000 ; Hughson & Boakes, 2001 ; Valentin *et al.*, 2003). Ceci peut s'expliquer par le fait que les experts ont été formés collectivement à déguster et qu'ils partagent entre eux un vocabulaire normé, attribuant par exemple le même descripteur à la même odeur (Chollet & Valentin, 2000). Cette même notion se retrouve dans les travaux de Solomon (1990) qui met en évidence les meilleures performances descriptives des experts comparativement aux novices dans des tâches de catégorisation de vins, avec des descriptions reflétant un manque de vocabulaire de ces derniers. Selon lui, la supériorité des experts dans ce type de tâche serait liée à leur propension à utiliser un vocabulaire plus précis, se traduisant par des descriptions dès lors plus facilement comprises par d'autres experts. Cette plus grande expertise verbale se retrouve également dans le cas de la description des propriétés sensorielles des vins de Sauvignon blanc (Urdapilleta *et al.*, 2011) ou du concept du vin de garde (Langlois *et al.*, 2011). Dans ce dernier cas, les auteurs ont montré que les experts possèderaient bien un vocabulaire spécifique et technique pour définir les vins de garde et se référeraient moins à leur jugement subjectif. Ainsi, il apparaît qu'en faisant appel à un vocabulaire descriptif plus précis, plus informatif et plus consensuel, les experts génèrent des descriptions de vins plus riches que les novices qui auront, quant à eux, tendance à utiliser davantage les mots du sens commun (Chollet & Valentin, 2000 ; Hopfer & Heymann, 2014 ;

Hughson & Boakes, 2001 ; Solomon, 1990 ; Solomon, 1997 ; Valentin *et al.*, 2003). Dans la caractérisation conceptuelle et la définition sensorielle d'une notion aussi complexe que le bouquet de vieillissement, le recours à un tel niveau d'expertise s'avèrera donc particulièrement nécessaire.

#### 2.2.4 Experts sensoriels et experts produits

L'expertise peut également être acquise au terme d'une procédure d'entraînement. Ainsi, des travaux comparant des panels entraînés et des panels de novices (Chambers & Smith 1993 ; Chollet & Valentin, 2001) ont montré que l'entraînement avait un effet favorable sur la discrimination des produits, conduisant en particulier à l'amélioration du consensus entre panélistes. Dans le domaine de l'analyse sensorielle, on peut ainsi différencier le « sujet expert » comme étant un « *sujet qualifié qui a une excellente acuité sensorielle, qui est entraîné à l'utilisation des méthodes d'analyse sensorielle et qui est capable d'effectuer de façon fiable l'analyse sensorielle de divers produits* » du « sujet expert spécialisé » qui est un « *sujet expert qui a une expérience complémentaire de spécialiste du produit et /ou des procédés de fabrication et /ou de la commercialisation, et qui est capable de réaliser l'analyse sensorielle du produit et d'évaluer ou de prévoir les effets inhérents aux variations dues aux matières premières, recettes, conditions de fabrication, de stockage, au vieillissement, etc.* ». (Définition - NF ISO 8586-2 : 1994). L'expert spécialisé présente donc une connaissance des vins acquise à la suite de nombreuses dégustations et a développé des images sensorielles propres (Nicod, 1998 ; Chollet & Valentin, 2000). Plusieurs travaux ont étudié l'influence du niveau d'expertise dans la caractérisation des produits, et plus particulièrement des vins, en considérant les professionnels de la filière comme des experts spécialisés (Lawless, 1999 ; Chollet & Valentin, 2000 ; Chollet & Valentin, 2001 ; Parr *et al.*, 2002 ; Parr *et al.*, 2004 ; Perrin *et al.*, 2007 ; Ballester *et al.*, 2008 ; Gawel & Godden, 2008). La principale différence entre les deux types d'experts tient en ce que les experts entraînés décrivent les vins en utilisant un vocabulaire établi et acquis tandis que les experts spécialisés (ou professionnels du vin) utilisent plutôt des termes techniques et spécifiques en lien avec leur expérience professionnelle. Dans les deux cas, ces experts sont capables de décrire des vins de manière fiable. Cependant, les panélistes entraînés, bien qu'ils aient développé des compétences perceptives et lexicales au cours de plusieurs séances d'entraînement, sont moins aptes que les professionnels à décrire des vins dans le cas de concepts complexes, car ils n'ont pas acquis de notions conceptuelles (Langlois *et al.*, 2011 ; Hopfer & Heymann, 2014). Dans des tâches de description par exemple, les panélistes entraînés vont d'avantage utiliser des attributs sur lesquels ils ont été entraînés, alors que les professionnels se baseront sur leurs connaissances théoriques et utiliseront un discours plus normatif et collectivement partagé (Langlois *et al.*,



2011). Si l'entraînement formel à la description des vins fournit bien aux panélistes un vocabulaire descriptif, il ne leur permet cependant pas de juger de l'appartenance d'un vin à un concept complexe. Ainsi, les panélistes entraînés utilisent un lexique proche des professionnels mais se rapprochent des novices, du fait de leur absence de connaissances conceptuelles sur une catégorie complexe.

### 2.2.5 Conceptualisation

Ce meilleur niveau d'information et d'expression verbale des professionnels s'accompagne également d'une organisation spécifique des représentations mentales. Par une analyse lexicale, Parr *et al.* (2011) ont montré que professionnels et novices présentaient une représentation mentale très différente de la complexité d'un vin. En effet, les experts décrivaient la complexité au moyen d'un vocabulaire plus spécifique que celui des novices, renvoyant principalement à des facteurs extrinsèques (cépage, sol, pratiques de vinifications) et distinguaient, contrairement aux novices, la complexité d'un vin rouge de celle d'un vin blanc. Ainsi, un professionnel comparerait des caractéristiques d'un vin à un modèle de référence. Il identifierait mentalement un prototype global correspondant le mieux à l'échantillon de vin, pour ensuite décrire le prototype plutôt que l'échantillon lui-même (Brochet & Dubourdieu, 2001). Des études sur la typicité des vins de Chardonnay ont d'autre part montré que les professionnels décrivaient les modèles de vins suivant leur propre concept sensoriel associé à des vins variétaux et enrichi par leur expérience (Zamora & Guirao, 2004 ; Ballester *et al.*, 2005).

Ainsi, par cette association à un modèle de référence, les professionnels ont tendance à s'accorder d'avantage entre eux que les novices dans les tâches de catégorisation ou de description (Langlois *et al.*, 2011 ; Urdapilleta *et al.*, 2011 ; Hopfer & Heymann, 2014). Ballester *et al.* (2008) ont comparé l'évaluation de la typicité d'un vin de Chardonnay ou de Melon de Bourgogne entre des professionnels du vin et des novices. Les résultats ont montré un bon accord entre les professionnels, mais pas entre les novices, indiquant que les professionnels partagent des concepts communs pour les deux types de vin, contrairement aux novices qui n'ont pas élaboré de concepts consensuels. Langlois *et al.* (2011) indiquent également que les professionnels du vin ont construit des représentations sémantiques et perceptives partagées du concept de vin de garde. Ils sont en effet capables d'extraire des propriétés communes qui caractérisent une catégorie complexe de vin, grâce à leur capacité à construire des représentations mentales des différents types de vins (Gawel, 1997 ; Solomon, 1997 ; Hughson et Boakes, 2002). Ceci n'est pas retrouvé chez les novices, qui ne dégustent ni autant de vins différents, ni aussi fréquemment que les experts.

Comme le souligne Vion (2009), les professionnels se présenteraient donc comme les membres d'une communauté disposant d'un discours commun attaché à un prototype mental spécifique. Cela ne supprime cependant pas un discours individualisé, souvent lié à l'expérience personnelle. En effet, les prototypes étant aussi dépendants de l'expérience du professionnel, la variabilité des prototypes entre les experts peut être importante (Zamora & Guirao, 2004). Brochet et Dubourdieu (2001) ainsi que Sauvageot *et al.* (2006) ont également montré une grande différence interindividuelle dans le lexique des professionnels. Cette variation pourrait cependant s'expliquer par des différences de professions (vignerons, critiques en vin, etc.) qui amènent les professionnels interrogés à décrire les vins de façon différente. Une familiarité aux vins étudiés et des différences au niveau de l'environnement viticole pourraient également expliquer les différences de consensus entre des professionnels. En effet, Langlois *et al.* (2011) ont comparé le jugement de dégustateurs professionnels bordelais et bourguignons dans le cas du concept de vin de garde. Il a été mis en évidence que les professionnels partageaient d'avantage un consensus pour juger qu'un vin était de garde lorsqu'il appartenait à leur région. Ainsi, l'exposition plus fréquente aux vins de leur région leur permet d'être plus consensuels dans le jugement de ces vins. La même tendance a été retrouvée dans les travaux de Schüttler (2012) sur la typicité du Riesling. Les dégustateurs professionnels allemands, plus familiarisés avec ce type de vin s'accordaient d'avantage sur la typicité des vins issus de cépage Riesling que les dégustateurs professionnels bordelais. La tâche de description réalisée par les deux panels a souligné des différences dans les attributs sensoriels spécifiques aux vins de Riesling, mettant en évidence l'influence des différences culturelles et viticoles entre professionnels sur la structure de leur représentation mentale. Il est alors probable que des professionnels ayant globalement les mêmes expertises, mais travaillant plus spécifiquement sur un type de vin, possèdent des organisations conceptuelles différentes par rapport aux vins pour lesquels ils sont les plus familiers.

Ainsi l'obtention d'un consensus entre professionnels pourra être orientée par leur appartenance à un groupe partageant des connaissances proches voire identiques. Les experts ayant suivi un parcours de formation théorique et sensoriel identiques au sein d'une même région viticole (autrement dit appartenant à une même « école ») parviendront *a priori* plus aisément à un degré de consensus, qui sera moins univoque dans le cas d'experts appartenant à des formations différentes. Néanmoins, comme nous l'avons évoqué plus haut, cette notion d'« école » ne supprime pas un discours individualisé, souvent lié à l'expérience personnelle propre à chaque expert.

Finalement, il apparaît que les professionnels du vin ne porteraient attention qu'à certains caractères jugés pertinents, en lien avec leur mémoire perceptive et leur expérience technique,

pour en extraire une impression générale (Hughson & Boakes, 2002). Le recours à ce type d'expertise semble donc particulièrement approprié dans le cas de l'étude de concepts olfactifs comme le bouquet de vieillissement des vins, pour lesquels les perceptions sensorielles doivent être confrontées à une notion complexe. La capacité des experts professionnels à hiérarchiser et à verbaliser leurs perceptions devrait ainsi mieux permettre la reconnaissance et la différenciation des vins étudiés par rapport à la représentation mentale qu'ils se font du concept du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux.

## **2.3 Aspects méthodologiques**

Afin d'évaluer rigoureusement l'espace conceptuel et olfactif associé à la notion de bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux, certaines méthodologies d'analyse sensorielle, déjà appliquées à des concepts complexes et à l'étude de typicité (Maitre *et al.*, 2010), ont particulièrement retenu notre attention.

### **2.3.1 Tâche d'association libre**

Parmi les différentes méthodes qualitatives utilisées pour étudier les dimensions conceptuelles, la tâche d'association libre apparaît comme une approche efficace pour évaluer les conceptions mentales d'individus (Roininen *et al.*, 2006 ; Tournier *et al.*, 2007 ; Ares *et al.*, 2008). Au cours de cette tâche, les participants sont invités à indiquer librement l'ensemble des mots qui leur viennent spontanément à l'esprit lorsqu'on leur demande de décrire un sujet spécifique (Russel Bernard, 2005 ; Hough & Ferraris, 2010). L'avantage de cette méthodologie est qu'elle permet d'accéder sans restriction ou *a priori* aux représentations mentales des personnes interrogées, dont l'esprit est focalisé et stimulé sur l'objet ou le concept à définir. Par une analyse sémantique, il est alors possible de hiérarchiser l'ensemble des informations générées et partagées par les personnes interrogées, et ainsi d'évaluer l'influence et l'importance relative de différents facteurs dans la construction du concept étudié. Comprendre de quelle manière les consommateurs se représentent mentalement des produits apparaît alors comme un processus clé qui permet d'expliquer ou d'orienter leur choix et leurs comportements (Lawless & Heymann, 1998). De nombreuses études sensorielles dans le domaine de l'industrie alimentaire ont d'ailleurs recours aujourd'hui à cette approche, notamment pour comprendre le comportement des consommateurs vis-à-vis d'un ou plusieurs produit(s) (Narain *et al.*, 2002 ; Tournier *et al.*, 2007 ; Ares & Deliza, 2010 ; Sester *et al.*, 2013 ; Son *et al.*, 2014). Cela peut par exemple mettre en évidence des disparités d'organisation de la mémoire sensorielle entre plusieurs groupes de consommateurs ayant une culture ou une expérience différente.

En œnologie, la tâche d'association libre a été appliquée auprès de novices (Ginon *et al.*, 2014) ou de professionnels du vin (Brochet & Dubourdieu, 2001 ; Sauvageot *et al.*, 2006 ; Lawrence *et al.*, 2013) ainsi que pour l'étude de concepts sensoriels tels la complexité du vin (Parr *et al.*, 2011) ou le concept du vin de garde (Langlois *et al.*, 2011). Cette méthodologie semble donc être particulièrement adaptée dans l'étude du bouquet de vieillissement pour lequel la représentation conceptuelle est à définir.

### **2.3.2      Evaluation de la typicité**

Evaluer la typicité d'un vin par rapport à un concept sensoriel nécessite d'identifier quels critères doivent être jugés et par quels dégustateurs (Salette, 1997). Une mesure assez simple de la typicité revient à déterminer des catégories distinctes à partir d'une comparaison à un modèle de référence ou à une catégorie prédéfinie (par exemple, l'ensemble des propriétés sensorielles de vins issus d'un cépage spécifique).

Le profil sensoriel conventionnel a été utilisé dans l'étude du concept de typicité (Perrin *et al.*, 2008). Une telle approche vise à décrire de façon exhaustive les produits et non pas à dépeindre les attributs sensoriels spécifiques à leur classe d'appartenance (Barthelemy, 1998).

Une évaluation directe de la typicité a été utilisée dans une étude de vins de Chardonnay (Moio *et al.*, 1993) au cours de laquelle des professionnels devaient identifier si les vins dégustés étaient atypiques, typiques ou moyennement typiques de ce cépage. D'autres études sur ce même cépage ont montré que les vins étudiés étaient organisés selon un gradient de typicité (Ballester *et al.*, 2005 ; Parr *et al.*, 2007 ; Ballester *et al.*, 2008). Toujours dans le cadre du Chardonnay, Ballester *et al.* (2008) ont comparé les résultats d'experts et des novices pour cette tâche de typicité. Les panélistes devaient évaluer la typicité d'un vin de Chardonnay ou d'un vin de Melon de Bourgogne en utilisant une échelle continue allant de « *mauvais exemple* » à « *très bon exemple* ». Ces travaux ont initié de nombreuses études dans le domaine de l'œnologie, reprenant cette notion de gradient, afin d'évaluer la typicité des vins de Sauvignon blanc de Nouvelle-Zélande (Parr *et al.*, 2007 ; Pineau *et al.*, 2011), de Pinot Noir de Bourgogne, de Chenin ou de Cabernet franc de la Vallée de la Loire (Perrin & Pagès, 2009 ; Cadot *et al.*, 2010 ; Cadot *et al.*, 2012 ; Loison *et al.*, 2015). Ainsi, en intégrant des vins de catégories voisines, il est possible de vérifier que les vins étudiés sont bien représentatifs de la typicité étudiée. Cette étape globale de catégorisation constitue un pré-requis indispensable à la caractérisation des spécificités sensorielles et chimiques d'une typicité donnée.

Selon Cadot (2010), une approche globale du jugement de typicité sera recevable si la réponse du juge s'organise autour d'une expression de critères à la fois subjectifs et objectifs. De plus, une méthodologie combinant une approche globale à des descriptions sensorielles qualitatives et

quantitatives de cette typicité peut constituer un dispositif adapté pour caractériser de manière rigoureuse l'appartenance de vins à un concept sensoriel.

### **2.3.3 Description sensorielle qualitative par génération d'un vocabulaire libre**

La description au moyen d'un vocabulaire libre au cours de la dégustation de vins peut apparaître comme une alternative à la méthode classique des profils aromatiques, ces deux approches donnant des résultats comparables (Tournier *et al.*, 2007 ; Lawrence *et al.*, 2013). Le recours à la description libre présente cependant plusieurs avantages : elle ne nécessite pas l'utilisation d'une échelle d'intensité, n'impose pas l'entraînement d'un panel de dégustateurs et permet d'enrichir les données sémantiques sur les produits étudiés. De plus, contrairement à un profil aromatique classique, les dégustateurs ne sont pas limités à une liste de descripteurs prédéfinis ce qui permet d'éviter le risque d'omission de certaines caractéristiques clés des vins étudiés (Lawrence *et al.*, 2013 ; Sester *et al.*, 2013).

La description sensorielle basée sur la génération d'un vocabulaire libre apparaît comme une étape préliminaire permettant la caractérisation sensorielle des vins et tenant compte de la variabilité des jugements sensoriels du panel de dégustateurs (Perrin *et al.*, 2007 ; Campo *et al.*, 2010). Cette étape est donc nécessaire pour identifier et sélectionner les descripteurs aromatiques les plus représentatifs dont l'intensité pourra ensuite être évaluée selon un profil aromatique classique. Elle est donc particulièrement bien adaptée dans le cas de jugement de typicité ou de descriptions d'odeurs complexes (Ares *et al.*, 2008 ; Campo *et al.*, 2010).

De nombreuses études sur le vin ont eu recours à la fréquence de citations pour identifier les descripteurs aromatiques les plus représentatifs d'un espace sensoriel (Moio *et al.*, 1993 ; Piombino *et al.*, 2004 ; Genovese *et al.*, 2007 ; Campo *et al.*, 2008). Plusieurs auteurs suggèrent que l'analyse par fréquence de citations des données issues d'une description libre est une alternative à la mesure des intensités aromatiques lors de l'évaluation par profils conventionnels (Le Fur *et al.*, 2003 ; Campo *et al.*, 2010). L'identification des termes les plus pertinents se mesure par le nombre de dégustateurs ayant employé ces termes. Ainsi, plus un terme revient de manière récurrente dans les citations du panel, plus ce terme semble partagé entre les dégustateurs et est donc représentatif de la dimension sensorielle étudiée. Cela permet donc de discriminer les vins selon qu'ils présentent ou non cette caractéristique sensorielle, mais également d'identifier une large palette de descripteurs aromatiques dans le cas de mélanges complexes d'odeurs (Campo *et al.*, 2010).

Interpréter l'ensemble des informations issues de la description libre n'est cependant pas chose aisée. La richesse des termes générés par le panel, notamment si celui-ci est composé de professionnels, entraîne une large variabilité des résultats qui peut être complexe à interpréter

(Brochet & Dubourdieu, 2001 ; Sauvageot *et al.*, 2006). Cependant, certains auteurs ont montré qu'il était possible de déduire un espace sensoriel du produit à partir de données issues de descriptions libres, à condition que les juges soient experts dans le domaine et qu'ils soient également en nombre limité (Perrin & Pagès, 2009).

#### **2.3.4      Analyse descriptive quantitative : établissement de profils aromatiques**

L'objectif d'un profil aromatique est d'établir une description des propriétés sensorielles des vins étudiés. Un profil conventionnel sera basé sur la recherche de descripteurs permettant de donner un maximum d'informations sur les propriétés sensorielles suivie de leur quantification au moyen d'une échelle d'intensité (Barthelemy, 1998).

Les descripteurs sont dans un premier temps générés par le panel. Les termes spécifiés sont ensuite mis en commun, discutés et sélectionnés afin d'obtenir un maximum de consensus entre les membres du panel (Lawless & Heymann, 1998). Les descripteurs retenus doivent représenter la dimension sensorielle étudiée, être pertinents et discriminants entre les vins. L'obtention de profils sensoriels nécessite cependant l'entraînement d'un panel de dégustateurs. Ces derniers doivent en effet maîtriser les descripteurs retenus et mémoriser les images sensorielles associées afin d'évaluer correctement par la suite les vins étudiés.

De nombreuses études portant sur la caractérisation de vins issus de divers cépages ou terroirs déterminés ont été décrites en utilisant cette méthodologie. C'est le cas par exemple de vins de Cabernet Sauvignon (Heymann & Noble, 1987 ; Hopfer & Heymann, 2014), de Pinot noir (Guinard & Cliff, 1987), de Chardonnay (McCloskey *et al.*, 1996) ou de Sauvignon blanc (Lund *et al.*, 2009). Une extension du profil aromatique conventionnel est le profil « *Just about Right* ». Cette technique sensorielle vise à évaluer des vins ou appariement de vins sur une échelle d'idéal, afin de mesurer la déviation (positive ou négative) entre l'intensité perçue de chaque descripteur et l'intensité de ce même descripteur dans le prototype idéal du concept étudié. Ainsi, en se rapprochant du centre de l'échelle, le dégustateur estime que le vin est idéal pour ce descripteur, c'est-à-dire que son intensité est semblable à celui retrouvé dans le prototype. À gauche, le juge estime que le descripteur n'est pas assez intense par rapport à celui retrouvé dans le vin idéal et à droite, à l'inverse, il estime qu'il est trop intense. Dans une étude portant sur la typicité de vins issus de Cabernet franc de la vallée de la Loire, des professionnels ont évalués ces vins par une combinaison des deux types de profils aromatiques, conventionnel et « *Just about Right* » (Cadot *et al.*, 2010 ; Cadot *et al.*, 2012) .

Ainsi, une approche sensorielle combinant ces différentes méthodologies complémentaires, à la fois qualitatives (description libre) et quantitatives (tâche de typicité et profils sensoriels) nous est

apparue particulièrement judicieuse pour définir rigoureusement le concept du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux.

### 3. ANALYSE CHIMIQUE DE L'ARÔME DU VIN

#### 3.1 Préparation de l'échantillon : choix de la méthode d'extraction

Compte-tenu de la diversité des composés constituant l'arôme du vin, leur analyse nécessite une étape préalable d'extraction permettant simultanément la récupération sélective et la mesure de la concentration des composés recherchés. Il existe de multiples techniques pour l'extraction de composés volatils dans des matrices complexes telles que le vin. Ces méthodes sont essentiellement basées sur la solubilité des analytes dans les solvants organiques ou sur leur capacité d'absorption sur des phases polymères. De plus, du fait de leur volatilité, l'extraction par espace de tête est particulièrement appropriée (Andujar-Ortiz *et al.*, 2009 ; Ridgway *et al.*, 2007). Actuellement, les méthodes les plus utilisées en œnologie pour l'extraction des composés volatils sont l'extraction liquide-liquide et la Micro-Extraction en Phase Solide (SPME).

##### 3.1.1 Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide est une technique versatile qui permet une extraction généralement non-sélective des composés volatils. Elle est particulièrement adaptée dans l'analyse non exhaustive de la fraction volatile ou dans la recherche de composés inconnus (Andujar-Ortiz *et al.*, 2009). Son principe est basé sur la solubilité relative des composés volatils dans deux solvants de polarité différente et donc non-miscibles. Pour assurer une récupération maximale des composés volatils étudiés, plusieurs extractions successives sont souvent nécessaires.

Concernant le choix du solvant, le dichlorométhane, le *n*-pentane et le système diethyl ether/isohexane sont les plus utilisés car ils permettent l'extraction d'une large gamme de composés de nature chimique et de volatilité différentes (Kotseridis *et al.*, 1999 ; Silva Ferreira & Guedes de Pinho, 2003 ; Castro *et al.*, 2004 ; Hernanz *et al.*, 2008).

Les inconvénients majeurs de ce type d'extraction sont l'utilisation d'un grand volume de solvants, souvent dangereux et toxiques, et l'absence d'automatisation de la phase d'extraction. De plus, en raison de la sélectivité limitée, notamment dans l'analyse de composés à l'état de traces, des étapes de concentrations des extraits sont nécessaires avant l'analyse instrumentale (Ridgway *et al.*, 2007).

Néanmoins, et bien que de plus en plus remplacée par de nouvelles techniques sans solvant, l'extraction liquide-liquide apparaît toujours comme une méthode de choix pour l'analyse des composés de l'arôme du vin (Kotseridis *et al.*, 1999 ; Cabredo-Pinillos *et al.*, 2006 ; Perestrelo *et al.*, 2006 ; Hernanz *et al.*, 2008 ; Jofré *et al.*, 2010). Comme elle permet une recherche non ciblée de composés volatils, elle peut également être utilisée en technique préalable à l'extraction en phase solide.

### **3.1.2     Micro-Extraction en Phase Solide (SPME)**

La méthode d'extraction par SPME a été introduite pour l'analyse des volatils dans les années 1990 (Arthur & Pawliszyn, 1990). L'extraction repose sur un équilibre de partage qui s'établit entre la phase stationnaire solide constituée par une fibre de silice recouverte d'une phase polymère et la phase gazeuse, qui peut être l'espace de tête d'un liquide (on parle de HS-SPME) ou le liquide lui-même (on parle alors d'immersion directe de la fibre ou DI-SPME).

Cette technique d'extraction automatisable, sans usage de solvant, a été rapportée comme étant sensible et reproductible (Howard *et al.*, 2005 ; Camara *et al.*, 2006 ; Setkova *et al.*, 2007), avec une extraction et une pré-concentration de la fraction volatile en une seule étape avant l'analyse. Comme pour l'extraction liquide-liquide, divers paramètres sont généralement optimisés dans le développement des méthodes SPME, tels le pH de l'échantillon, la nature de la fibre, la quantité de sel ajoutée, la température, le temps et la vitesse d'extraction (Silva Ferreira & Guedes de Pinho, 2003 ; Antalick *et al.*, 2011 ; Robinson *et al.*, 2011a ; Slaghenaufi *et al.*, 2014).

L'extraction par HS-SPME est largement répandue en œnologie dans l'analyse des composés volatils du vin, que ce soit pour les esters (Antalick *et al.*, 2011), les monoterpènes et norisoprénoides à 13 atomes de carbone (C13-norisoprénoides) (Camara *et al.*, 2006), les méthoxypyrazines (Hartmann *et al.*, 2002 ; Ryona *et al.*, 2009), les composés soufrés (Mestres *et al.*, 1999a ; Mestres *et al.*, 1999b ; Fedrizzi *et al.*, 2007b), les hétérocycles aromatiques (Burin *et al.*, 2013), les composés furaniques, les phénols volatils et les lactones (Carrillo *et al.*, 2006). Nombreuses sont également les études utilisant la HS-SPME pour établir un screening non exhaustif de la fraction volatile des vins, permettant ainsi d'évaluer rapidement les différences dans les profils aromatiques des vins de cépages, régions et millésimes différents (Marengo *et al.*, 2002 ; Camara *et al.*, 2007 ; Robinson *et al.*, 2011b).

## **3.2     Fractionnement de l'extrait de vin par chromatographie en phase liquide**

Initialement développé par Ferreira *et al.* (1999), le fractionnement par chromatographie en phase liquide est une stratégie analytique permettant d'évaluer la contribution de composés d'impact dans une matrice complexe tel que le vin. L'extrait de vin obtenu par extraction liquide-liquide est



injecté sur colonne chromatographique, généralement en phase inverse (Pons *et al.*, 2008 ; Pineau *et al.*, 2009 ; Lytra *et al.*, 2012a ; Stamatopoulous *et al.*, 2014). Les composés sont ensuite séparés suivant leur polarité grâce à un gradient d'élution eau/éthanol et récupérés en sortie de colonne sous forme de fraction. L'objectif de cette technique est de simplifier l'extrait initial du vin. Les fractions obtenues étant en phase hydro-alcoolique, leur description sensorielle devient possible (Pineau, 2007). Même si l'arôme global du vin n'est pas totalement conservé au cours des étapes d'extraction et de fractionnement, cette méthode permet néanmoins de rendre compte de ses caractéristiques aromatiques dominantes qui sont distribuées au sein des différentes fractions.

Cette simplification de la complexité chimique de la matrice du vin offre plusieurs avantages. Elle permet tout d'abord de faciliter le travail d'identification de nouveaux composés, en ne se focalisant que sur les seules fractions d'intérêt sensoriel (Nikolantonaki & Darriet, 2011 ; Lytra *et al.*, 2012a ; Schüttler, 2012 ; Stamatopoulous *et al.*, 2014). D'autre part, elle offre la possibilité d'évaluer la participation de certaines fractions dans l'expression générale de l'arôme du vin, sans modifier le reste du profil aromatique. Ainsi, en s'appuyant sur des reconstitutions aromatiques, en particulier des tests d'omissions, l'existence d'interactions perceptives particulières a été mise en évidence, tout comme des effets de contributions marquées ou de masquages notamment dans le cas du caractère fruité des vins rouges (Lytra *et al.*, 2012a ; Pineau *et al.*, 2009).

### **3.3 Analyses chromatographiques**

Afin de mieux comprendre la contribution des composés volatils dans le profil aromatique d'un vin, le recours à l'analyse chromatographique apparaît indispensable. Elle permet d'isoler et identifier, à la fois sensoriellement et chimiquement, les marqueurs moléculaires impliqués.

#### **3.3.1 Identification de zones odorantes par GC-Olfactométrie (GC-O)**

La GC-O, introduite par Fuller *et al.* (1964), utilise le nez humain comme détecteur des composés volatils en sortie de colonne chromatographique et permet d'établir un lien entre la composition chimique et l'odeur d'un extrait. L'avantage de cette méthode est qu'elle associe la chromatographie en phase gazeuse et l'analyse sensorielle, en considérant que des détecteurs «physiques» ont une sensibilité différente de celle du nez humain pour de nombreux composés odorants (Acree *et al.*, 1984). Après injection, l'extrait est séparé dans la colonne chromatographique. En sortie de colonne, l'effluent gazeux est généralement divisé en deux parties, l'une dirigée vers un détecteur instrumental, généralement à ionisation de flamme (FID), l'autre dirigée vers un dispositif de flairage placé à la hauteur du nez d'un juge, appelé «port

*sniffing* ». Cette méthode permet donc d'obtenir simultanément deux types de signaux : le chromatogramme de l'extrait et l'enregistrement des événements d'odeur perçus par le sujet.

### 3.3.1.1 *Caractérisation des zones odorantes*

Les zones odorantes obtenues par GC-O sont caractérisées par trois types de paramètres : l'indice olfactométrique, l'indice linéaire de rétention (ILR) moyen et les descripteurs de l'odeur perçue. Toutes ces informations seront utiles lors de l'étape ultérieure d'identification moléculaire. L'ILR, spécifique au type de colonne chromatographique utilisée, constitue le principal critère sur lequel s'appuient les auteurs pour compiler des données individuelles en un aromagramme global (Acree *et al.*, 1984 ; Ullrich & Grosch, 1987 ; Le Guen *et al.*, 2000). Il a cependant été montré que l'ILR d'une odeur peut être soumis à des variations dues à des différences de sensibilité et de réactivité entre les membres du panel (Le Fur *et al.*, 2003). En effet, des individus très sensibles vont pouvoir repérer l'odeur dès l'apparition du composé, tandis que d'autres, moins sensibles, ne la détecteront que plus tard, au sommet du pic. Ainsi des différences d'aptitudes sensorielles et de réactivité entre les individus peuvent exister, rendant moins aisée la délimitation des zones odorantes.

L'autre aspect de l'analyse olfactométrique qui relève directement des aptitudes du panel concerne la description des odeurs relatives aux différentes zones odorantes. La pratique la plus courante est de laisser les membres du panel décrire les odeurs qu'ils perçoivent avec leur propre vocabulaire, même si les descripteurs générés pour un même composé peuvent être différents d'un individu à l'autre (Keim *et al.*, 2003).

Ainsi toute la difficulté en analyse GC-O réside dans l'obtention d'un consensus entre les membres du jury sur les ILR et les descripteurs aromatiques pouvant définir des zones odorantes d'intérêt.

### 3.3.1.2 *Méthodes d'analyses en GC-O*

De nombreuses méthodes ont été mises au point afin de corrélérer une zone odorante identifiée à un composé d'intérêt. Parmi elles, les techniques de dilution (Aroma Extract Dilution Analysis (AEDA) et CharmAnalysis) consistent à déterminer la puissance aromatique des composés présents dans l'extrait (Acree *et al.*, 1984 ; Ullrich & Grosch, 1987 ; Silva Ferreira *et al.*, 2003 ; Oliveira e Silva *et al.*, 2008). Dans les deux cas, les composés aromatiques encore perçus sensoriellement à haute dilution sont considérés comme participant activement à l'arôme initial (Grosch, 2001). Cependant, l'inconvénient majeur de ces méthodes réside dans le fait qu'elles sont longues à mettre en œuvre, et qu'il apparaît donc difficile de solliciter plusieurs évaluateurs pour s'assurer de la reproductibilité des résultats et de lisser les différences inter-individuelles.

La méthode des fréquences de détection, basée sur le calcul des fréquences de détection d'odeur est la plus récente des méthodes d'analyse olfactométriques (Pollien *et al.*, 1997).

Pour utiliser cette méthode, l'extrait brut non dilué est étudié, ce qui nécessite d'avoir recours à un nombre d'évaluateurs plus important, compris généralement entre 6 et 10 (Pollien *et al.*, 1997). Un aromagramme représentant le nombre cumulé de détections en fonction du temps de rétention, est ensuite construit, permettant ainsi d'identifier les zones odorantes les plus partagées entre les individus. Cette méthode a notamment été utilisée pour l'analyse de vins de Chardonnay (Le Fur *et al.*, 2003 ; Buettner, 2004) et dans l'évaluation des changements aromatiques des vins rouges induits par la fermentation malolactique (Keim *et al.*, 2003). La méthode des fréquences de détection ne nécessite pas d'entraînement particulier des sujets, si ce n'est une familiarisation avec le dispositif olfactométrique. Enfin cette technique permet d'obtenir des résultats plus répétables et les plus représentatifs d'une population donnée car elle minimise les risques d'absence de détection liés aux différences inter-individuelles (Priser *et al.*, 1997).

La GC-O semble donc être un outil analytique fiable dans la recherche d'odorants et son efficacité dans l'identification sensorielle de nombreux composés aromatiques du vin a d'ailleurs été démontrée à plusieurs reprises (Deibler *et al.*, 1999 ; Kotseridis & Baumes 2000 ; Aznar *et al.*, 2001; Ferreira *et al.*, 2002; Escudero *et al.*, 2004 ; Plutowska & Wardencki 2008). Elle peut également être utilisée en complément du fractionnement en chromatographie liquide (Pons *et al.*, 2008 ; Stamatopoulos *et al.*, 2014). Cependant avec la GC-O, les composés volatils sont évalués seuls au fur et à mesure de leur élution chromatographique. Cette technique prend en compte l'impact aromatique individuel des molécules volatiles. Elle ne rend donc pas compte des différentes perceptions sensorielles d'un mélange complexe ni de l'existence des nombreuses interactions perceptives dans un vin. Ainsi, l'analyse par GC-O ne peut pas évaluer complètement l'impact organoleptique d'un composé dans l'arôme d'un vin, en particulier si ce composé est associé à une appréciation qualitative (Lorrain *et al.*, 2006 ; Barbe *et al.*, 2008). Elle doit donc être complétée par d'autres études sensorielles réalisées dans des matrices plus complexes.

### **3.3.2      Caractérisation chimique par GC-Spectrométrie de Masse (GC-MS)**

L'objectif d'une méthode analytique est de pouvoir identifier et/ou quantifier chaque composé d'intérêt de la matrice étudiée. La méthode développée doit être sensible, robuste, et reproductible. Pour répondre au mieux à ces objectifs, de nombreux détecteurs couplés à la chromatographie gazeuse existent :

- les détecteurs quasi universels comme le détecteur à ionisation de flamme (FID)

- les détecteurs spécifiques tels les détecteurs pour les molécules azotées et phosphorées (NPD) ou les détecteurs à photométrie de flamme pour la détection des composés soufrés (FPD)
- les détecteurs permettant une caractérisation structurale comme la spectrométrie de masse (MS), qui séparent et détectent les molécules ou fragments moléculaires ionisés suivant leur rapport masse sur charge ( $m/z$ ).

Les informations structurales apportées par la spectrométrie de masse en font le détecteur de choix pour l'identification et la quantification des composés volatiles du vin (Schreier *et al.*, 1976 ; Ebeler, 2001 ; Hayasaka *et al.*, 2005 ; Polaskova *et al.*, 2008 ; Ebeler & Thorngate, 2009 ; Ebeler, 2012).

L'existence de diverses configurations de spectromètres de masse offre des possibilités de caractérisation, de sélectivité et de sensibilité, adaptables selon les problématiques. Les modes d'ionisation en impact électronique ou par ionisation chimique (positive et négative) permettent d'accéder à une information structurale complémentaire (ions fragments et/ou ion moléculaire). Les analyseurs de masse de géométrie différente proposent des pouvoirs de résolution unitaire (quadrupoles, trappes d'ions) ou plus élevé (analyseurs à temps de vol). Dans ce dernier cas, la précision en masse obtenue donne accès aux formules élémentaires des ions analysés et à la possibilité de séparer des ions isobares. L'association en tandem de deux analyseurs de masse (SM/SM) combine dans un même instrument les potentialités de séparation du premier analyseur (sélection d'un ion  $m/z$  spécifique) et le pouvoir de détection du second analyseur (analyse des ions fragments issus du  $m/z$  sélectionné) et permet d'acquérir une spécificité et une sensibilité accrues.

Grâce à un pilotage informatique des instruments, différentes lois de balayage peuvent être appliquées aux analyseurs de masse en fonction de la configuration instrumentale. En SM simple, il est possible de choisir un balayage complet sur une plage de masse (mode SCAN) ou plus sélectif sur des ions caractéristiques des composés recherchés (mode SIM pour Single Ion Monitoring). Ce dernier mode de balayage sera plus particulièrement utilisé pour des applications quantitatives. En spectrométrie de masse en tandem, le balayage simultané des deux analyseurs permettra de façon très sélective et sensible de suivre une ou plusieurs réactions de fragmentation ionique en MRM (Multiple Reaction Monitoring). Cette configuration est particulièrement bien adaptée pour des dosages de composés dans des matrices complexes (Watson & Sparkman, 2007). Par ailleurs, les spectromètres de masse couplés à la chromatographie gazeuse intègrent la possibilité de recherche automatisée dans des bases de données spectrales acquises en impact électronique (par

exemple, la base NIST (National Institute of Standards and Technology)) facilitant ainsi l'interprétation des données structurales.

## 4. COMPOSÉS AROMATIQUES FORMÉS OU CONSERVÉS DURANT LE VIEILLISSEMENT EN BOUTEILLE

### 4.1 Composés aromatiques issus du bois de chêne

Dans la région de Bordeaux, les grands vins rouges sont élevés sous bois, généralement de chêne, car le fût permet d'affiner leurs qualités (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2012). Les constituants aromatiques issus du bois contribuent à la richesse et à la complexité aromatique des vins élevés en barrique (Perez-Coello & Diaz-Maroto, 2009). Si leurs interactions avec d'autres composés du vin a déjà été mise en évidence dans des solutions modèles (Atanasova *et al.*, 2005a & 2005b), elle constitue un champ d'investigations encore peu documenté, notamment dans l'étude du vieillissement en bouteille. Ainsi dans le cadre de cette thèse, nous avons envisagé l'incidence des composés cédés par le bois de chêne sur l'expression du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux. L'ensemble des composés étudiés sont présentés dans le Tableau 1.

#### 4.1.1 Lactones

Le bois de chêne contient un grand nombre de substances volatiles dont chacune présente une odeur particulière. C'est le cas des lactones, notamment les  $\gamma$ -lactones, qui ont des notes aromatiques variables suivant la nature de leur structure chimique (Guth, 1997a ; Schneider *et al.*, 1998).

L'une des lactones les plus connues est la  $\beta$ -méthyl- $\gamma$ -octalactone, généralement appelée « oak lactone » ou « whisky lactone », identifiée pour la première fois dans le bois par Masuda & Nishimura (1971). L'origine de ce composé a été plus particulièrement étudiée, avec l'identification de différents précurseurs glycosylés dans le bois de chêne qui libèrent les isomères de l'oak lactone soit via un mécanisme pyrolytique lors de la chauffe du bois soit par hydrolyse enzymatique (Masson *et al.*, 2000 ; Nonier *et al.*, 2005, Hayasaka *et al.*, 2007). Elle présente deux diastéréoisomères (Figure 1) possédant des caractéristiques aromatiques différentes. L'isomère *cis* a un caractère terreux, végétal et de noix de coco et est quatre à cinq fois plus odorant que l'isomère *trans*, d'avantage marqué par un caractère épicé (Chatonnet, 1991 ; Pollnitz *et al.*, 1999). Le ratio de ces deux isomères peut varier selon l'origine géographique du bois utilisé,

modulant alors le profil aromatique du vin (Waterhouse & Towey, 1994 ; Chatonnet & Dubourdieu, 1998 ; Perez-Coello *et al.*, 1999).

#### 4.1.2 Phénols issus du bois de chêne et aldéhydes phénoliques

Le gâïacol, ainsi que l'eugénol et l'isoeugénol font partie des phénols volatils issus du bois et ayant un impact sensoriel positif sur les vins élevés en barrique.

Parmi les aldéhydes phénoliques, provenant entre autre de la dégradation de la lignine, on distingue les composés à noyau gâïacyle (vanilline et ses dérivés) et ceux à noyau syringyle (syringaldéhyde et ses dérivés) (Guymon & Crowell, 1968) (Figure 2).

Ces composés présentent des odeurs variées et souvent perçues de manière agréables de type « boisé », « épicé », « fumée » et « vanillé » perceptibles après quelques mois de vieillissement (Boidron *et al.*, 1988 ; Etiévant *et al.*, 1989 ; Diaz-Maroto *et al.*, 2008).

#### 4.1.3 Aldéhydes furaniques

Les dérivés furaniques se forment durant la chauffe du bois par la réaction de Maillard *via* la dégradation thermique de polyosides et sont ensuite transmis au vin au cours de l'élevage (Sefton *et al.*, 1990 ; Sefton *et al.*, 1993a ; Cutzach *et al.*, 1999 ; Weeks *et al.*, 1999 ; Guillén & Manzanos 2002). Les plus connus sont le furfural et le 5-méthylfurfural (Figure 3) dont les concentrations dans les vins varient selon la nature du bois utilisé (Tableau 1) (Chatonnet *et al.*, 1999 ; Cadahía *et al.*, 2003 ; Garde-Cerdan & Ancin-Azpilicueta, 2006 ; Fernández de Simón *et al.*, 2010a ; Fernández de Simón *et al.*, 2010b).

En dépit de leurs seuils de détection élevés, ils peuvent participer aux notes « grillées » des vins et augmentent également l'intensité générale du caractère boisé (Prida & Chatonnet, 2010).

#### 4.1.4 Tabanone

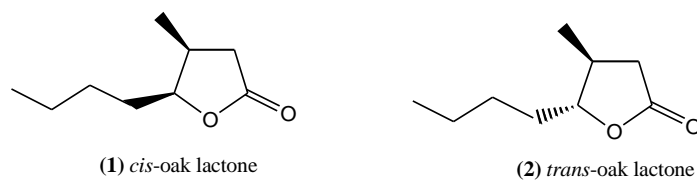
La tabanone (ou mégastigmatriénone) appartient à la famille des C13-norisoprenoïdes. Il s'agit d'un des composés clé de l'arôme du tabac (Aasen *et al.*, 1972) identifié dans des vins de Cabernet Sauvignon (Robinson *et al.*, 2011b). La tabanone présente plusieurs stéréoisomères liés au motif triène (Figure 4) dont cinq ont été identifiés dans le vin, et dont le plus abondant est le megastigma-4,6Z,8Z-trien-3-one (Slaghenaufi *et al.*, 2014). La tabanone est formée au cours de la chauffe du bois par dégradation thermique d'un précurseur galloyglucoside, le macarangioside E (Slaghenaufi, 2012). Caractérisée par les notes « tabac », « encens » et « épices », son impact organoleptique peut également varier suivant la nature de l'isomère considéré (Slaghenaufi *et al.*, 2014 ; Weyerstahl & Licha, 1997). La tabanone participe dans tous les cas à la complexité

aromatique des vins, et constitue un marqueur moléculaire de vieillissement (Slaghenaufi *et al.*, 2014 ).

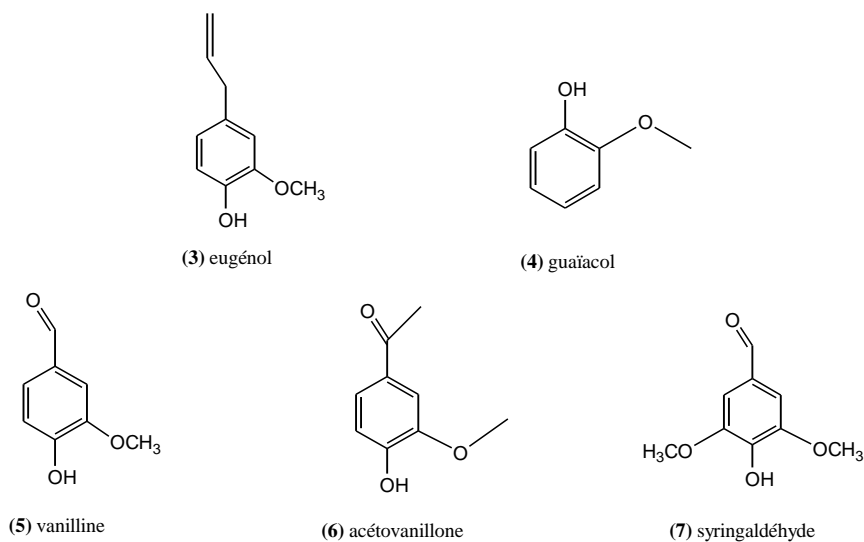
#### **4.1.5      Impact organoleptique des composés volatils du bois sur l'arôme des vins élevés en barrique**

La libération de ces composés et leur diffusion dans le vin sont fortement dépendantes de l'espèce et de l'origine géographique du bois (Perez-Coello *et al.*, 1999 ; Fernández de Simón *et al.*, 2006 ; Garde-Cerdan & Ancin-Azpilicueta 2006 ; Fernández de Simón *et al.*, 2010a ; Fernández de Simón *et al.*, 2010b) mais également de l'âge de la barrique et des paramètres de fabrication, comme le séchage, et le degré de température et le temps de chauffe (Chatonnet *et al.*, 1999 ; Perez-Prieto *et al.*, 2002 ; Cadahia *et al.*, 2003 ; Garde-Cerdan & Ancin-Azpilicueta 2006). Leurs teneurs, très variables d'un vin à l'autre, peuvent donc influencer le profil aromatique des vins (Etiévant, 1981). Spillman *et al.* (2004) ont étudié l'impact des composés du bois sur le profil aromatique de vins issu de différents cépages (Chardonnay et Cabernet Sauvignon). Ces auteurs ont montré que les vins de Cabernet Sauvignon présentaient une complexité aromatique supérieure à celle des vins de Chardonnay, et que les profils chimiques en *cis* oak-lactone, 4-méthyl gaïacol, vanilline, eugénol et dérivés du furfural étaient bien corrélés avec les descripteurs « vanille », « café » et « chocolat ».

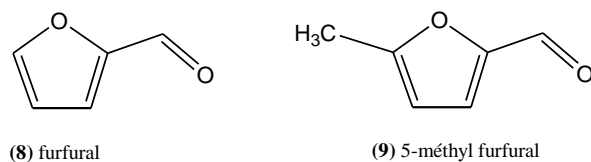
Après la mise en bouteille du vin, les concentrations en ces composés évoluent. Par exemple, les teneurs en 5-méthylfurfural et vanilline ont tendance à diminuer, probablement en raison de la formation des alcools et éthers éthyliques correspondants (Spillman *et al.*, 1998). A l'inverse, le furfural, et la oak-lactone augmentent au cours de la conservation en bouteille, tandis que les teneurs en gaïacol ne varient pas de manière significative (Perez-Prieto *et al.*, 2003). Il a été montré que l'augmentation du furfural au cours du vieillissement en bouteille pouvait être expliqué par la réaction de Maillard, qui se produit dans la bouteille à partir de la dégradation d'hexoses et de pentoses présents dans le vin (Schreier, 1979 ; Perez-Prieto *et al.*, 2003) (Figure 5).



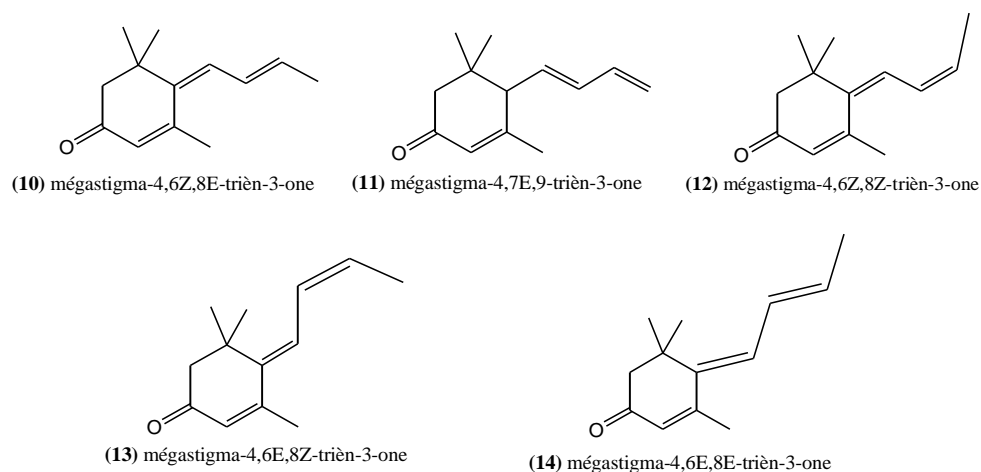
**Figure 1.** Structures chimiques des isomères de la oak-lactone (*cis*- et *trans*-)



**Figure 2.** Structures chimiques de certains phénols volatils issus du bois et aldéhydes phénoliques présents dans les vins élevés en barrique



**Figure 3.** Structures chimiques du furfural et du 5-méthyl-furfural



**Figure 4.** Structures chimiques des 5 isomères de la tabanone



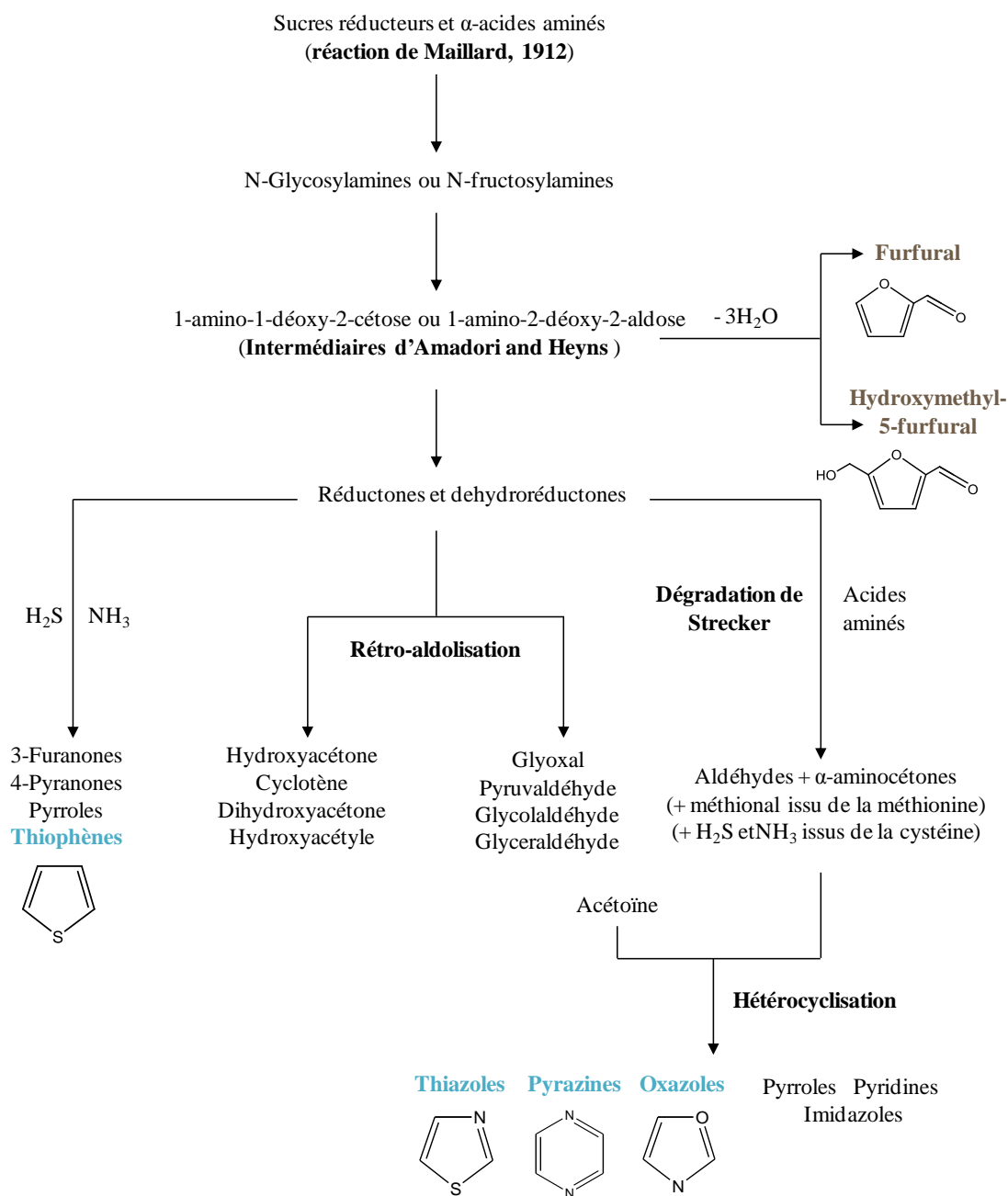
**Tableau 1.** Caractéristiques sensorielles et concentrations mesurées dans les vins rouges des différents composés aromatiques issus du bois de chêne

	Descripteurs aromatiques	Seuils de détection*	Concentrations mesurées dans les vins rouges (µg/L)
<b>Lactones</b>			
<i>cis</i> -oak lactone (1)	Boisé, noix de coco	67 µg/L (V) [1]	0-589 µg/L [2]
<i>trans</i> -oak lactone (2)	Epicé, noix de coco	460 µg/L (V) [1]	0-185 µg/L [3]
<b>Phénols volatils</b>			
Eugénol (3)	Clou de girofle	95 µg/L (V) [4]	1-432 µg/L [2], [5]
Gaïacol (4)	Fumée	100 µg/L (V) [4]	1-21 µg/L [2]
<b>Aldéhydes et cétones phénoliques</b>			
Vanilline (5)	Vanille	320 µg/L (V) [6]	0-679 µg/L [2], [5]
Acétovanillone (6)	Vanille	1 mg/L (SM) [1]	2-83 µg/L [7]
Syringaldéhyde (7)	Boisé	5 mg/L (SM) [4]	100-600 µg/L [8]
<b>Aldéhydes furaniques</b>			
Furfural (8)	Toasté, caramel	65 mg/L (V) [1]	0,1-836 µg/L [7]
5-méthylfurfural (9)	Toasté, amande amère	52 mg/L (V) [4]	0,02-289 µg/L [7]
<b>C13-norisoprénoïde</b>			
Mégastigmatriènone (Tabanone) (10), (11), (12), (13), (14)	Tabac, épicé, boîte à cigare	88 µg/L <sup>a</sup> (V) [9]	0-41,6 µg /L [10]

\*(SM) : mesurés en solution modèle (solution hydroalcoolique, 12 % ; v/v) ; (V) : mesurés dans le vin ;

<sup>a</sup> seuil de détection du mélange d'isomères.

[1] Chatonnet, 1991 ; [2] Cullere *et al.*, 2004 ; [3] Fernández de Simón *et al.*, 2003 ; [4] Boidron *et al.*, 1988 ; [5] Guth & Sies, 2002 ; [6] Maga, 1984 ; [7] Cadahia *et al.*, 2009 ; [8] Ortega-Heras *et al.*, 2006 ; [9] Slaghenaufi, 2012 ; [10] Slaghenaufi *et al.*, 2014.

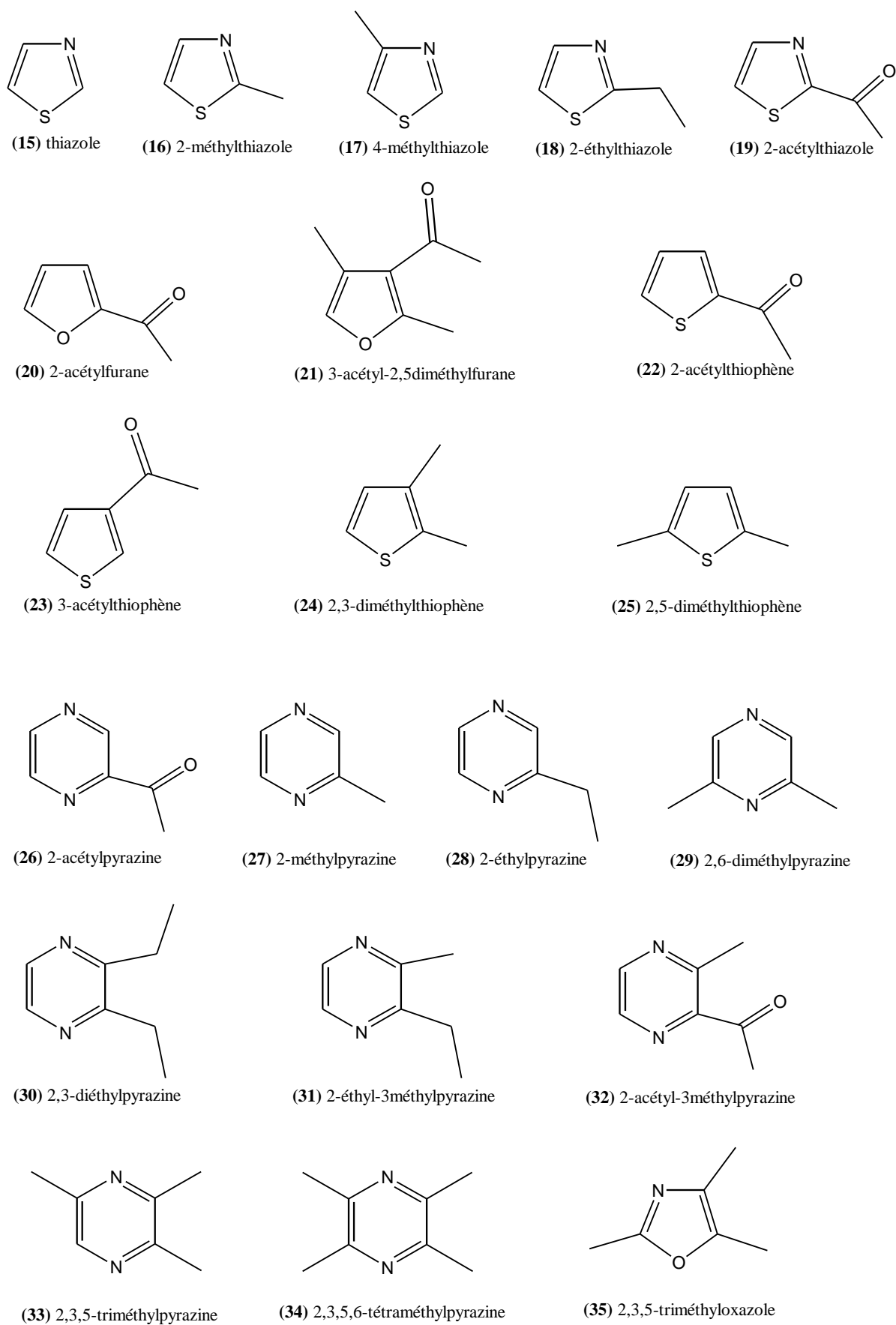


**Figure 5.** Formation des composés aromatiques selon la réaction de Maillard dans les aliments (d'après Vernin & Parkanyi, 1982)

## 4.2 Hétérocycles aromatiques issus de la réaction de Maillard

Au cours de leur vieillissement, certains vins peuvent présenter des notes aromatiques évoquant le grillé (« *noisette grillée* », « *toasté* », « *viande grillée* »), le café ou la torréfaction. Ces notes aromatiques, caractéristiques des arômes de cuisson, renvoient à des composés hétérocycles produits par la réaction de Maillard. Cette réaction chimique décrite par Louis-Camille Maillard au début du XX<sup>ème</sup> siècle (Maillard, 1912) a été depuis intensément étudiée (Eriksson, 1981; Verbin & Parkanyi, 1982 ; Ho, 1996). Elle est entre autre responsable de la génération de certains arômes des aliments au cours de la cuisson. Cette réaction débute par une réaction de condensation entre un sucre réducteur et un  $\alpha$ -acide aminé pour former des imines de type *N*-osylamine (condensation de Maillard). Ces imines sont ensuite réarrangées en  $\alpha$ -aminocétones (ou composés d'Amadori et de Heyns) qui seront ensuite réhydratés pour former des réductones ou composés  $\alpha$ -dicarbonylés (par exemple, le méthylglyoxal ou le diacétyle) et régénérer l'acide aminé. Par diverses voies de condensations et de cyclisation, ces réductones donneront naissance à différentes familles de composés hétérocycles dont la nature dépendra de celle des acides aminés dégradés (Figure 5).

Classiquement décrit en agroalimentaire à pH basique et hautes températures, il a également été démontré que ce processus chimique pouvait avoir lieu à basse température (Liu *et al.*, 2015). Lors de la conservation des vins en bouteille (c'est-à-dire à pH acide et faible température), les étapes fermentaires donnent naissance à des réductones (notamment diacétyle, glyoxal, méthylglyoxal) réactives (de Revel & Bertrand, 1993). *Via* la dégradation de Strecker, divers hétérocycles sont ainsi générés dont certaines voies de formation ont été plus particulièrement étudiées dans le vin (Pripis-Nicolau *et al.*, 2000 ; Silva Ferreira *et al.*, 2007 ; Cerny & Guntz-Dubini, 2008). Les hétérocycles aromatiques à cinq ou six chaînons contenant un ou plusieurs atome(s) d'azote, d'oxygène, et/ou de soufre sont apparentés aux familles chimiques des thiazoles, pyrazines, furanes et thiophènes (Wamhoff & Gribble, 2012) (Figure 6). De même, Marchand *et al.* (2000) ont identifié pour la première fois dans le vin le 2-acétylthiazole à l'odeur de noisette grillée, le 2,3,5-triméthylloxazole à l'arôme de noisette verte et le thiophène-2-thiol à l'odeur de caoutchouc. Ces auteurs ont mis en évidence que ces composés, de même que le thiazole et le 4-méthylthiazole, sont présents à des teneurs variables suivant le type de vin étudié et ont également proposé différentes voies de formation dans des conditions de vieillissement en bouteille (Marchand *et al.*, 2002 ; Marchand *et al.*, 2011). Ensuite, Burin *et al.* (2013) ont développé une méthode de quantification en HS-SPME-GC-MS, et ont pu doser 23 hétérocycles aromatiques dans des vins rouges et blancs issus de différentes régions viticoles françaises (Alsace, Bordeaux et Bourgogne). Ils ont par ailleurs montré que ces composés étaient présents en plus forte concentration dans les vins rouges (Tableau 2).



**Figure 6.** Structures chimiques des 21 hétérocycles aromatiques étudiés (thiazoles, thiophènes, furanes et pyrazines)

**Tableau 2.** Caractéristiques sensorielles et concentrations mesurées dans les vins rouges des différents hétérocycles aromatiques étudiés

	Descripteurs aromatiques	Seuils de détection [1]*	Concentrations mesurées dans les vins rouges [1], [2]
<b>Thiazoles</b>			
Thiazole (15)	Pop corn, cacahuète	38 µg/L	0-14 µg/L
2-méthylthiazole (16)	Végétal	n.i.	0-0,5 µg/L
4-méthylthiazole (17)	Noisette verte	n.i.	0-10,2 µg/L
2-éthylthiazole (18)	Noisette verte	n.i.	0-0,75 µg/L
2-acétylthiazole (19)	Noisette, pop corn	3 µg/L	0-14 µg/L
<b>Furanes</b>			
2-acétylfurane (20)	Balsamique, brûlé	n.i.	6-50 µg/L
3-acétyl-2,5-diméthylfurane (21)	-	n.i.	0-0,9 µg/L
<b>Thiophènes</b>			
2-acétylthiophène (22)	Oignon, moutarde	n.i.	0-2,2 µg/L
3-acétylthiophène (23)	-	n.i.	0-2,5 µg/L
2,3-diméthylthiophène (24)	-	n.i.	0-0,3 µg/L
2,5-diméthylthiophène (25)	Vert	n.i.	0-0,5 µg/L
<b>Acétyl et alkyl pyrazines</b>			
2-acétylpyrazine (26)	Noisette grillée	n.i.	0-5 µg/L
2-méthylpyrazine (27)	Noisette	n.i.	0-1,2 µg/L
2-éthylpyrazine (28)	Noisette grillée	n.i.	0-0,6 µg/L
2,6-diméthylpyrazine (29)	Noisette grillée, chocolat	n.i.	0-4 µg/L
2,3-diéthylpyrazine (30)	Noisette grillée, humus	n.i.	0-0,8 µg/L
2-éthyl-3-méthylpyrazine (31)	Noisette grillée, pomme de terre, céréales	n.i.	0-0,8 µg/L
2-acétyl-3-méthylpyrazine (32)	-	n.i.	0-1,2 µg/L
2,3,5-triméthylpyrazine (33)	Noisette, cacahuète grillée, cacao	n.i.	0-0,94 µg/L
2,3,5,6-tétraméthylpyrazine (34)	Noisette verte, cacahuète	n.i.	0-1,1 µg/L
<b>Oxazole</b>			
2,4,5-triméthylloxazole (35)	Kiwi sur-mûri	17 µg/L	0-7 µg/L

\* mesurés dans l'eau ; n.i.: non identifiés. [1] Marchand *et al.*, 2000 ; [2] Burin *et al.*, 2013

### 4.3 Composés soufrés ayant un impact positif sur l'arôme du vin

Les conditions de faible capacité de transfert d'oxygène durant le vieillissement en bouteille sont favorables à la formation et l'accumulation de composés soufrés volatils dans les vins (Ugliano, 2013). Une large variété de composés soufrés volatils a été identifiée dans les vins. Leur l'impact sur l'expression aromatique dépend fortement de leurs propriétés sensorielles et de leurs niveaux de concentration (Mestres *et al.*, 2000 ; Mestres *et al.*, 2002 ; Bailly *et al.*, 2006 ; Sarrazin *et al.*, 2007 ; Dubourdieu & Tominaga 2009).

L'apparition dans les vins de défauts de réduction au cours du vieillissement tient essentiellement à la formation de quelques molécules soufrées malodorantes à des teneurs anormalement élevées, bien au-delà de leur seuil de détection. Les principales sont le sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S), le méthaneithiol et l'éthaneithiol qui évoquent des odeurs particulièrement désagréables « *d'œuf pourri* », « *d'ail* », de « *chou cuit* » et de « *pomme de terre* » (Lavigne *et al.*, 1993 ; Silva Ferreira *et al.*, 2002 ; Ugliano *et al.*, 2011 ; Ugliano *et al.*, 2012).

*A contrario*, certains composés soufrés, tels le sulfure de diméthyle et certains thiols volatils, lorsqu'ils sont présents à des teneurs raisonnables, participent positivement à l'arôme du vin et à sa complexité (Dubourdieu & Tominaga, 2009). Notre étude sera donc plus particulièrement ciblée sur ces composés (Tableau 3 et Figure 11).

#### 4.3.1 Sulfure de diméthyle

Le sulfure de diméthyle (DMS) peut se former au cours de différentes étapes du procédé de vinification et de la conservation des vins (Anness & Bamforth, 1982 ; Etiévant, 1991). Au cours de la fermentation, le DMS est libéré sous l'action des levures à partir d'acides aminés ou de leurs dérivés tels la cystéine, le glutathion et la *S*-méthylméthionine (Schreier *et al.*, 1976 ; de Mora *et al.*, 1986). Cependant, en raison de sa très grande volatilité (point d'ébullition 37 °C sous 1 atmosphère), le DMS est largement éliminé au cours des premières étapes de vinification. Certains travaux ont ainsi montré que les teneurs en DMS dans les vins jeunes sont très faibles (souvent en dessous de leur seuil de détection olfactif) lorsque celles-ci sont mesurées juste après la mise en bouteille, mais qu'elles augmentent au cours du vieillissement (Marais, 1979 ; de Mora *et al.*, 1987 ; Anocibar Beloqui, 1998 ; Segurel *et al.*, 2004 ; Segurel *et al.*, 2005 ; Fedrizzi *et al.*, 2007a). Après la mise en bouteille, la libération et la préservation du DMS sont fortement liées aux conditions de conservation, notamment la température et l'état d'oxydo-réduction du vin (Marais, 1979 ; Simpson, 1979 ; Ugliano, 2013 ; Ferreira *et al.*, 2014). Le dosage du potentiel de DMS (PDMS) a mis en évidence la présence de précurseurs à l'origine de la libération du DMS au cours de la conservation en bouteille. La *S*-méthylméthionine a ainsi été décrite comme le

précurseur majoritaire du DMS. Son clivage au cours de la conservation des vins la transformant lentement en DMS (Segurel *et al.*, 2004 ; Segurel *et al.*, 2005 ; Loscos *et al.*, 2008), il a été montré que le pourcentage de DMS libéré (mesuré par le ratio entre le DMS libre et le PDMS initial) augmente linéairement au cours du vieillissement jusqu'à atteindre un plateau à partir de dix ans (Segurel *et al.*, 2005).

L'impact organoleptique du DMS sur le vin est double. En effet, il peut y contribuer positivement ou négativement selon son niveau de concentration et la nature du vin (Anocibar-Beloqui, 1998). Avec un seuil de détection olfactif compris entre 10 et 160 µg/L suivant la matrice de vin considérée (Mestres *et al.*, 2000), le DMS peut générer durant le vieillissement en bouteille des odeurs désagréables de « foin » ou « d'olive verte » lorsqu'il est présent en trop forte concentration (Goto & Takamuto, 1987 ; Marais, 1979 ; Segurel *et al.*, 2004 ; Dagan, 2006). Cependant, il peut également conférer à l'arôme des vins rouges des notes agréables de « truffe » et de « sous bois » (de Mora *et al.*, 1987 ; Anocibar-Beloqui, 1998 ; Segurel *et al.*, 2004). Ainsi, Segurel *et al.* (2004) ont mis en évidence qu'une addition de 100 µg/L de DMS dans des vins de Syrah induisait « au premier nez » une augmentation de la note « truffe », participait activement à la complexité aromatique et n'était jamais perçue comme un défaut du vin.

Le DMS est également connu en tant qu'exhausteur d'arôme. Des études sur différents types de vins rouges, que ce soit des vins de Grenache ou de Syrah de la Vallée du Rhône (Segurel *et al.*, 2004), des vins espagnols (Escudero *et al.*, 2007 ; San Juan *et al.*, 2011) ou australiens (Ugliano *et al.*, 2010) ont montré que le DMS modulait les arômes fruités. En effet, il peut interagir, *via* des effets de synergie, avec d'autres composés volatils et ainsi modifier leur perception aromatique. En présence de méthionol et d'hexanol, le DMS apporte des notes « végétales » (Escudero *et al.*, 2007 ; San Juan *et al.*, 2011) alors qu'ajouté à des esters éthyliques ou des C13-norisoprénoides, il intensifie leurs notes fruitées. La contribution du DMS au caractère fruité des vins a été récemment étudiée par Lytra *et al.* (2014) qui ont mis en évidence son rôle d'exhausteur des nuances de fruits noirs lorsqu'il était ajouté dans un mélange de 12 esters, connus pour être responsables de l'arôme fruité des vins rouges.

Le mécanisme de contribution du DMS à l'arôme des vins dépend aussi de la dynamique d'expression de son arôme. Segurel *et al.* (2004) ont ainsi montré que des effets d'exhausteur mais aussi de supprimeur de notes aromatiques (« truffe », « sous-bois », « cassis », « végétal », et « olive noire ») par le DMS sont différemment exprimés à la première ou à la seconde perception des vins testés. De plus, Lytra *et al.* (2016) ont récemment montré que le profil chimique en DMS et esters évoluait dans les trente premières minutes de la dégustation d'un vin, modulant ainsi l'expression des notes « fruitées ».

Ainsi, si la contribution du DMS à l'arôme du vieillissement des vins semble indéniable, les multiples paramètres viticoles et œnologiques impliqués dans sa libération et dans sa conservation dans les vins (de Royer-Dupré *et al.*, 2014) ainsi que les mécanismes d'interactions perceptives intervenant avec les composés de la fraction volatile du vin la rendent complexe et encore non complètement élucidée (du Plessis & Loubser, 1974 ; Spedding & Raut, 1982 ; Goniak & Noble 1987 ; Segurel *et al.*, 2004 ; Dagan & Schneider, 2012).

#### 4.3.2 Thiols volatils

Depuis le début des années 1990, la découverte de plusieurs thiols dans de nombreux vins a permis d'expliquer certaines nuances « *herbacées* », « *fruitées* », ou « *empyreumatiques* ». Du fait de leur très faible seuil de détection olfactif (de l'ordre du ng/L), ces composés sont particulièrement odorants (Dubourdieu & Tominaga, 2009). De nombreux travaux de recherche ont été consacrés à l'étude des thiols volatils et plus particulièrement à leurs voies de formation et à leur implication positive dans l'arôme des vins (Coetzee & du Toit 2012 ; Peña-Gallego *et al.*, 2012).

##### 4.3.2.1 *Thiols variétaux et non variétaux*

Les thiols volatils du vin peuvent être distingués en deux groupes selon leur origine. Le premier groupe concerne les thiols volatils variétaux, tels la 4-méthyl-4-sulfanylpentan-2-one (4MSP), le 3-sulfanylhéxanol (3SH) et l'acétate de 3-sulfanylhéxanol (A3SH). Ils sont présents dans le raisin et le moût sous la forme de précurseurs inodores cystéinylés (Tominaga *et al.*, 1998a ; Murat *et al.*, 2001) ou glutathionylés (Fedrizzi *et al.*, 2009 ; Capone *et al.*, 2010 ; Roland *et al.*, 2010 ). Ils sont révélés, lors de la fermentation alcoolique, grâce à l'intervention de  $\beta$ -lyases de la levure *Saccharomyces cerevisiae* (Tominaga *et al.*, 1998a) et se retrouvent dans le vin à des concentrations de l'ordre du ng/L (Tominaga *et al.*, 1998b ; Tominaga *et al.*, 2000a ; Francis & Newton 2005 ; Swiegers *et al.*, 2005 ; Swiegers & Pretorius, 2007 ; Dubourdieu & Tominaga, 2009).

La 4MSP a été identifiée pour la première fois dans des vins de Sauvignon blanc (Darriet *et al.*, 1995) puis dans ceux de Scheurebe (Guth, 1997b), Maccabeo (Escudero *et al.*, 2004) Semillon, Petit et Gros Manseng (Tominaga *et al.*, 2000a). L'expression aromatique de la 4MSP rappelle celle du buis et du bourgeon de cassis (Darriet, 1993 ; Darriet *et al.*, 1995). Elle est présente dans les vins à des teneurs largement supérieures à 40 ng/L pour un seuil de détection olfactif de 0,8 ng/L en solution modèle (Tominaga *et al.*, 2000a). Certains auteurs ont ainsi confirmé son impact organoleptique dans l'arôme fruité des vins blancs mais aussi des vins rouges (Rigou *et al.*, 2014).

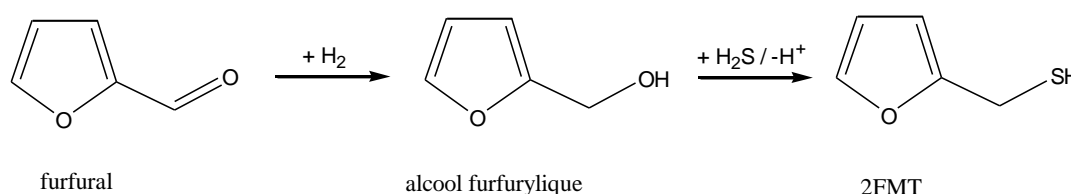


Le 3SH et l'A3SH, généralement plus abondants que la 4MSP, confèrent aux vins blancs et rosés des notes fruitées de « *pamplemousse* » et de « *fruit de la passion* » (Tominaga *et al.*, 2000a ; Murat *et al.*, 2001 ; Ferreira *et al.*, 2002 ; Masson *et al.*, 2009). Avec des seuils de détection olfactif proches de 60 et 4 ng/L respectivement (Tominaga *et al.*, 2000a), on les retrouve dans un grand nombre de vins de cépage, comme le Sauvignon blanc et le Sémillon (Tominaga *et al.*, 1998b ; Tominaga *et al.*, 2000a), les Petit et Gros Manseng (Lopes *et al.*, 2005) et le Melon de Bourgogne (Schneider, 2001). La présence du 3SH et de l'A3SH a également été rapportée dans des vins issus de cépages rouges tels le Cabernet Sauvignon et le Merlot (Bouchilloux *et al.*, 1998b ; Murat *et al.*, 2001) mais également le Grenache ou la Syrah (Ferreira *et al.*, 2002 ; Rigou *et al.*, 2014) à des teneurs pouvant atteindre plusieurs centaines de ng/L voir quelques µg/L. Le 3SH et l'A3SH présentent chacun deux formes énantiomériques dont les caractéristiques sensorielle diffèrent. En effet, les formes R du 3SH et de l'A3SH sont respectivement caractérisées par des notes de « *pamplemousse* » et « *herbacé* » tandis que les formes S évoquent d'avantage le « *fruit de la passion* ». Ainsi la distribution énantiomérique de ces thiols dans les vins peut modifier leur perception olfactive (Tominaga & Dubourdieu, 2006). De plus, le 3SH est décrit comme conférant à l'arôme des vins rouges des notes « *cassis* » (Blanchard *et al.*, 2004) et peut participer à la complexité de l'arôme des vins vieux (Cullere *et al.*, 2004). Son impact organoleptique semble également fortement dépendant de son niveau de concentration dans les vins, balayant une large palette aromatique allant des notes « *fruitées* » vers des notes « *soufrées* » et « *brûlées* » (Mateo-Vivaracho *et al.*, 2010).

Au cours de la conservation du vin, les teneurs des thiols odorants diminuent généralement, mais cette diminution apparaît très dépendante des phénomènes oxydatifs inhérents à cette conservation. Ainsi, les facteurs qui préviennent l'altération du vin (contact limité avec l'oxygène, présence de dioxyde de soufre, contact avec les lies, teneurs en glutathion et en anthocyanes) limitent en général les pertes de ces composés (Murat *et al.*, 2003). Plus précisément, il est admis que le 3SH et l'A3SH voient leurs teneurs diminuer avec le vieillissement en bouteille (Dubourdieu & Tominaga, 2009). L'A3SH, essentiellement présent dans les vins jeunes, s'hydrolyse en 3SH au cours du vieillissement. Les teneurs en 3SH diminuent rapidement dans les vins rouges durant l'élevage en barrique du fait de son oxydabilité mais aussi de la grande réactivité de la fonction thiol vis-à-vis des quinones présentes dans le vin (Dubourdieu & Tominaga, 2009 ; Petit *et al.*, 2015). Cependant, dans des conditions de prévention de l'oxydation, le 3SH est plus stable et ses teneurs restent supérieures à son seuil de perception (Blanchard, 2000; Ugliano *et al.*, 2010).

Le second groupe de thiols volatils comprend des molécules formées au cours de la fermentation alcoolique en barrique ou pendant l'élevage des vins en fût de chêne. Elles contribuent à l'arôme « *empyreumatique* » acquis au cours du vieillissement des vins de garde (Dubourdieu & Tominaga, 2009).

Le 2-méthyl-3furanethiol (2M3FT) et le 2-furanméthanethiol (2FMT) sont deux thiols volatils présentant un groupement furane. Avec respectivement des seuils de détection de 4 et 0,4 ng/L, le 2M3FT évoque des notes de « *viande rôtie* » (Bouchilloux *et al.*, 1998a) tandis que le 2FMT est caractérisé par les notes « *grillé* » et « *café torréfié* » (Tominaga *et al.*, 2000b). Ils ont été identifiés et quantifiés dans des vins blancs de Sauvignon blanc et de Chardonnay mais également dans des vins rouges de Cabernet Sauvignon, Merlot, Cabernet franc, Petit Manseng et dans les vins espagnols de la Rioja (Bouchilloux *et al.*, 1998a ; Kotseridis *et al.*, 2000 ; Marchand *et al.*, 2000 ; Tominaga *et al.*, 2000b ; Aznar *et al.*, 2001 ; Tominaga & Dubourdieu, 2006). Les teneurs les plus élevées pour le 2FMT ont été trouvées dans des vieux Champagnes, pouvant atteindre jusqu'à 5 µg/L (Tominaga *et al.*, 2003a). La formation du 2FMT dans le vin provient du furfural cédé par le bois ou s'opère ultérieurement dans la bouteille par réaction de Maillard (Shibamoto & Russell, 1976 ; Marchand, 2002). Réduit en alcool furfurylique, le furfural donne naissance au 2FMT par réaction avec les anions hydrogénosulfures (SH<sup>-</sup>) provenant du métabolisme soufré des levures (Blanchard *et al.*, 2001 ; Blanchard *et al.*, 2004) (Figure 7).



**Figure 7.** Hypothèse de formation du 2FMT à partir du furfural réduit en alcool furfurylique par substitution nucléophile du groupement hydroxyle par le sulfure d'hydrogène

Parmi les thiols accumulés au cours du vieillissement, le benzèneméthanethiol (BMT) confère au vin des notes aromatiques positives de fumée, souvent décrites comme « *pierre à fusil* » dans les vins de Sauvignon blanc et de Chardonnay. Il a également été identifié dans des vins rouges de Bordeaux (Tominaga *et al.*, 2000a ; Tominaga *et al.*, 2003b) ainsi qu'à forte concentration dans des vieux Champagnes (Tominaga *et al.*, 2003a).

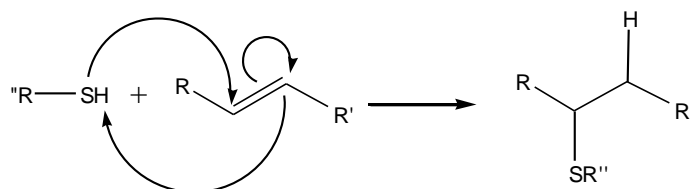
Enfin, deux thioesters, le 2-sulfanylpropionate (E2SP) et le 3-sulfanylpropionate (E3SP), à l'odeur grillée, ont été identifiés dans des vins de *Vitis labrusca* (Kolor, 1983) et *Vitis vinifera* (Moio & Etievant, 1995 ; Blanchard, 1999). Ils sont également connus pour leur impact sur le caractère empyreumatique des vieux Champagnes (Tominaga *et al.*, 2003a). La formation de ces deux

thioesters s'expliqueraient par une estérification chimique entre les alcools correspondants et l'acide acétique (Tominaga *et al.*, 2003a).

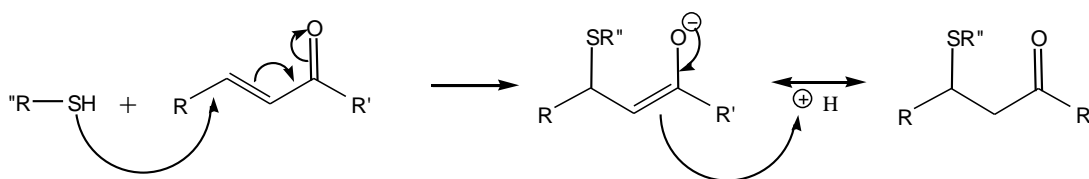
#### 4.3.2.2 Réactivité des thiols volatils vis-à-vis des composants du vin

Les thiols sont des nucléophiles particulièrement réactifs et instables qui peuvent intervenir dans des réactions de substitution ou d'addition nucléophile. En tant que nucléophiles, ils peuvent s'additionner soit sur des sites électrophiles (dont les cations) soit sur des carbones insaturés. Ils peuvent également facilement s'oxyder par réaction avec un autre groupement –SH en formant des ponts disulfures. Il s'agit soit de réactions de dimérisation soit de réactions d'échange, par exemple avec des protéines possédant des groupements sulfure (type résidus de la cystéine).

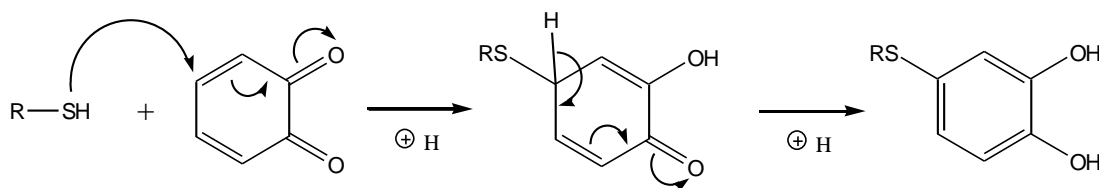
En conséquence, la réactivité des thiols est élevée vis-à-vis d'un grand nombre de composés présents dans les vins tels que les acides aminés et les protéines (en particulier les acides aminés soufrés), les alcènes, les aldéhydes et cétones et les polyphénols, surtout lorsque ces derniers ont été oxydés en quinones (Figures 8 à 10). Ces différentes réactions d'oxydation se produisent au pH acide des vins et sont catalysées par des ions métalliques (fer et cuivre) et des conditions oxydantes : présence d'oxygène, d'espèces réactives de l'oxygène ainsi que du peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) produit notamment lors de l'oxydation des polyphénols en quinones (Nikolantonaki *et al.*, 2010 ; Oliveira *et al.*, 2011).



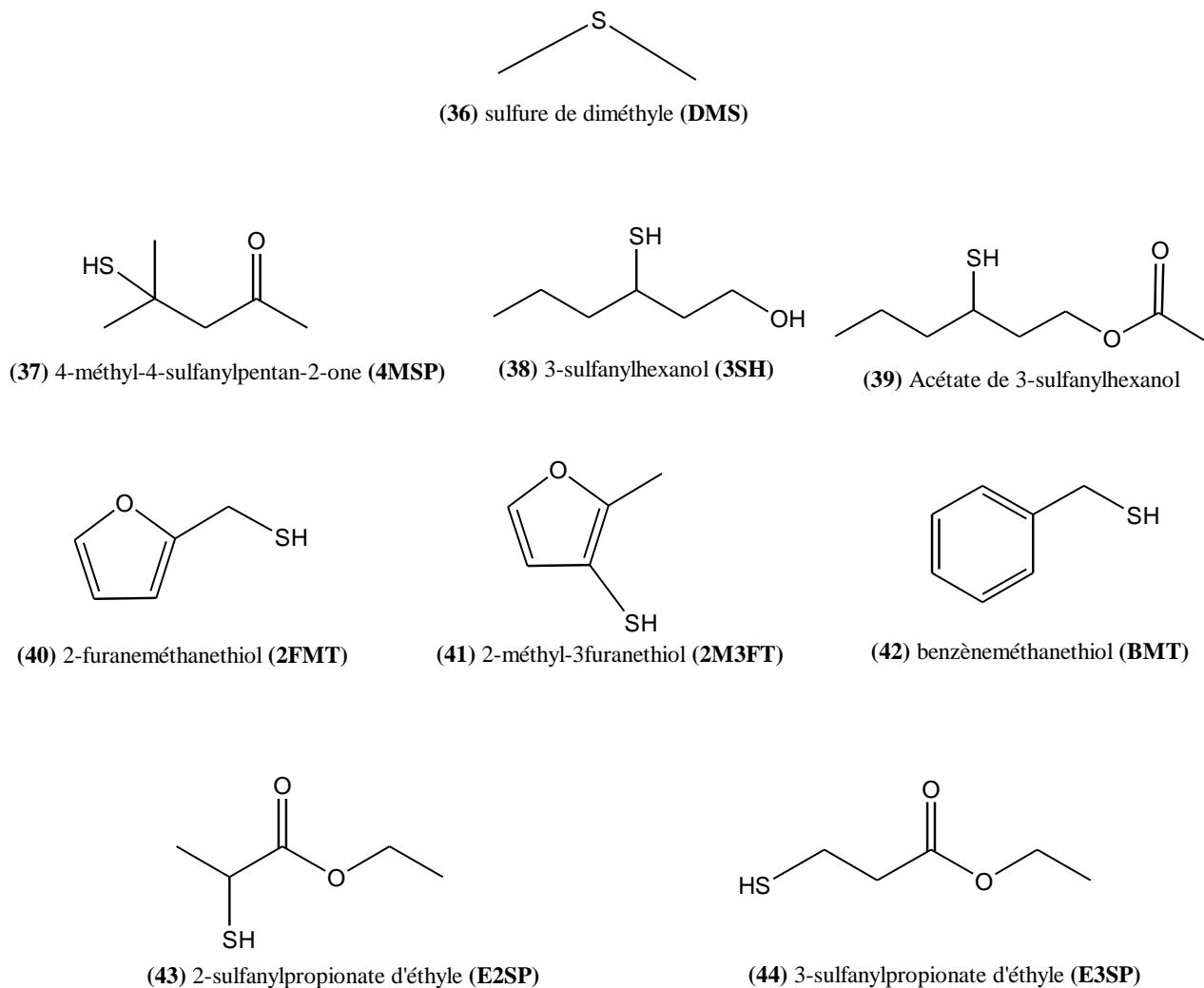
**Figure 8.** Addition nucléophile de thiol sur un alcène



**Figure 9.** Addition nucléophile d'un thiol sur une cétone  $\alpha,\beta$ -insaturée



**Figure 10.** Addition nucléophile d'un thiol sur une quinone



**Figure 11.** Structures chimiques des composés soufrés (DMS et thiols volatils) étudiés

**Tableau 3.** Caractéristiques sensorielles et concentrations mesurées dans les vins rouges des différents composés soufrés volatils étudiés

	Abréviations	Descripteurs aromatiques	Seuils de détection*	Concentrations trouvées dans les vins rouges
<b>Sulfure de diméthyle (36)</b>	DMS	Sous-bois, truffe	27 µg/L (V) [1]	0-910 µg/L [2]-[5]
<b>Thiols volatils</b>				
4-méthyl-4-sulfanylpentan-2-one (37)	4MSP	Buis, bourgeon de cassis	0,8 ng/L (SM) [6]	1-60 ng/L [7], [8]
3-sulfanylhexanol (38)	3SH	Pamplemousse, fruit de la passion	60 ng/L (SM) [6]	10-5000 ng/L [7], [8]
Acétate de 3-sulfanylhexanol (39)	A3SH	Pamplemousse, buis	4 ng/L (SM) [6]	1-200 ng/L [7], [8]
2-furanémethanethiol (40)	2FMT	Toasté, café torréfié	0,4 ng/L (SM) [9]	2-75 ng/L [9], [10], [11]
2-méthyl-3-furanethiol (41)	2M3FT	Viande rôtie	2 ng/L (SM) [12]	50-145 ng/L [11]
Benzémethanethiol (42)	BMT	Fumée	0,3 ng/L (SM) [13]	10-15 ng/L [13]
2-sulfanylpropionate d'éthyle (43)	E2SP	Grillé	500 ng/L (SM) [10]	< 300 ng/L [10]
3-sulfanylpropionate d'éthyle (44)	E3SP	Grillé, viandé	200 ng/L (SM) [14]	-

\* (V) : mesurés dans le vin ; (SM) : mesurés en solution modèle (solution hydroalcoolique, 12 % ; v/v)

[1] Anocibar Beloqui, *et al.*, 1996 ; [2] de Mora *et al.*, 1987 ; [3] Simpson, 1979 ; [4] Fedrizzi *et al.*, 2007a ; [5] Segurel *et al.*, 2004 ; [6] Tominaga *et al.*, 1998a [7] Bouchilloux *et al.*, 1998b ; [8] Rigou *et al.*, 2014 ; [9] Tominaga *et al.*, 2000b ; [10] Blanchard, 2000 ; [11] Tominaga & Dubourdieu, 2006 ; [12] Bouchilloux *et al.*, 1998a ; [13] Tominaga *et al.*, 2003b ; [14] Kolor, 1983.

## 4.4 Terpènes et C13-norisoprenoïdes

### 4.4.1 Monoterpènes

On dénombre dans le raisin une quarantaine de composés terpéniques, monoterpènes (C<sub>10</sub>) et sesquiterpènes (C<sub>13</sub>) (Martin *et al.*, 2010). Les monoterpènes les plus odorants se trouvent parmi les terpénols, en particulier le linalol, l' $\alpha$ -terpinéol, le nérol ou le citronellol qui contribuent activement aux notes « fruitées », « florales », et « végétales » des vins (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1975 ; Schreier *et al.*, 1976 ; Strauss *et al.*, 1986 ; Capone *et al.*, 2011) (Tableau 4 et Figure 13).

Les terpénols jouent un rôle majeur dans l'arôme « muscaté » des raisins de cépages Gewürztraminer, Pinot Gris, Riesling et Scheurebe, où leurs teneurs rencontrées sont de l'ordre du mg/L (Mateo & Jiménez, 2000 ; Skinkis *et al.*, 2008). Ils sont présents dans le raisin sous forme libre ou glycoconjuguée. La proportion respective des espèces libres ou liées est variable et dépend de plusieurs paramètres comme la variété du raisin, la matrice où elle est mesurée (peau, pulpe, jus du raisin) mais également la structure chimique des terpénols (Voisin *et al.*, 1992, Wilson & Strauss *et al.*, 1986). Voisin *et al.* (1992) montrent ainsi que de 25 à 50 % des terpénols totaux présents dans le jus de raisins de différentes variétés de Muscat sont sous forme libre. Les formes glycoconjuguées inodores constituent un réservoir d'aglycones odorants qui pourront être libérés par hydrolyse au cours de la fermentation alcoolique, soit enzymatiquement par des glycosidases soit chimiquement à pH acide (Marais, 1983 ; Günata *et al.*, 1985 ; Mateo & Jimenez, 2000). Le 1,8-cinéole ou eucalyptol, à odeur caractéristique « d'eucalyptus », a été trouvé dans des vins rouges Australiens parfois à de fortes concentrations (supérieures à 20 µg/L) qui pourraient être reliées à la présence d'eucalyptus à proximité des vignobles (Ferina *et al.*, 2005 ; Capone *et al.*, 2011 ; Capone *et al.*, 2012). Un isomère de l'eucalyptol, le 1,4-cinéole a également été récemment identifié dans des vins rouges Australiens (Antalick *et al.*, 2015a).

Au cours du vieillissement en bouteille, les terpénols peuvent subir des réarrangements pour former d'autres composés volatils (Pedersen *et al.*, 2003) et ont donc tendance à diminuer (Rapp & Mandery, 1986 ; Capone *et al.*, 2012). A pH acide, le linalol, le nérol et le géraniol peuvent se transformer en  $\alpha$ -terpinéol, trouvé à des teneurs supérieures à son seuil de détection dans certains vins de Cabernet Sauvignon âgés de 5 à 10 ans (Yong-Sheng & Hua, 2009). Au cours d'un vieillissement prolongé, il a été montré que l' $\alpha$ -terpinéol s'oxyde en 1,8-terpine (Sefton *et al.*, 1994).

Le rôle des monoterpènes dans des différences aromatiques de certains vins rouges a été mise en évidence (Ferreira *et al.*, 2001a ; Guth & Sies, 2002). De plus, Ribéreau-Gayon *et al.* (1975) ont montré qu'un mélange des principaux terpénols possédait un seuil de détection nettement inférieur à celui de chacun des composés pris séparément, supposant ainsi un effet synergique entre ces

composés. De même, Darriet *et al.* (2009) ont mis en évidence que le seuil de détection du linalol diminuait en présence de  $\beta$ -damascénone.

Des terpinènes à odeur résinique ont également été identifiés dans le vin (Schreier *et al.*, 1976 ; Dziadas & Jelen, 2010 ; Robinson *et al.*, 2011b) mais leurs concentrations et leur impact organoleptique dans les vins rouges n'a pas encore été bien précisé.

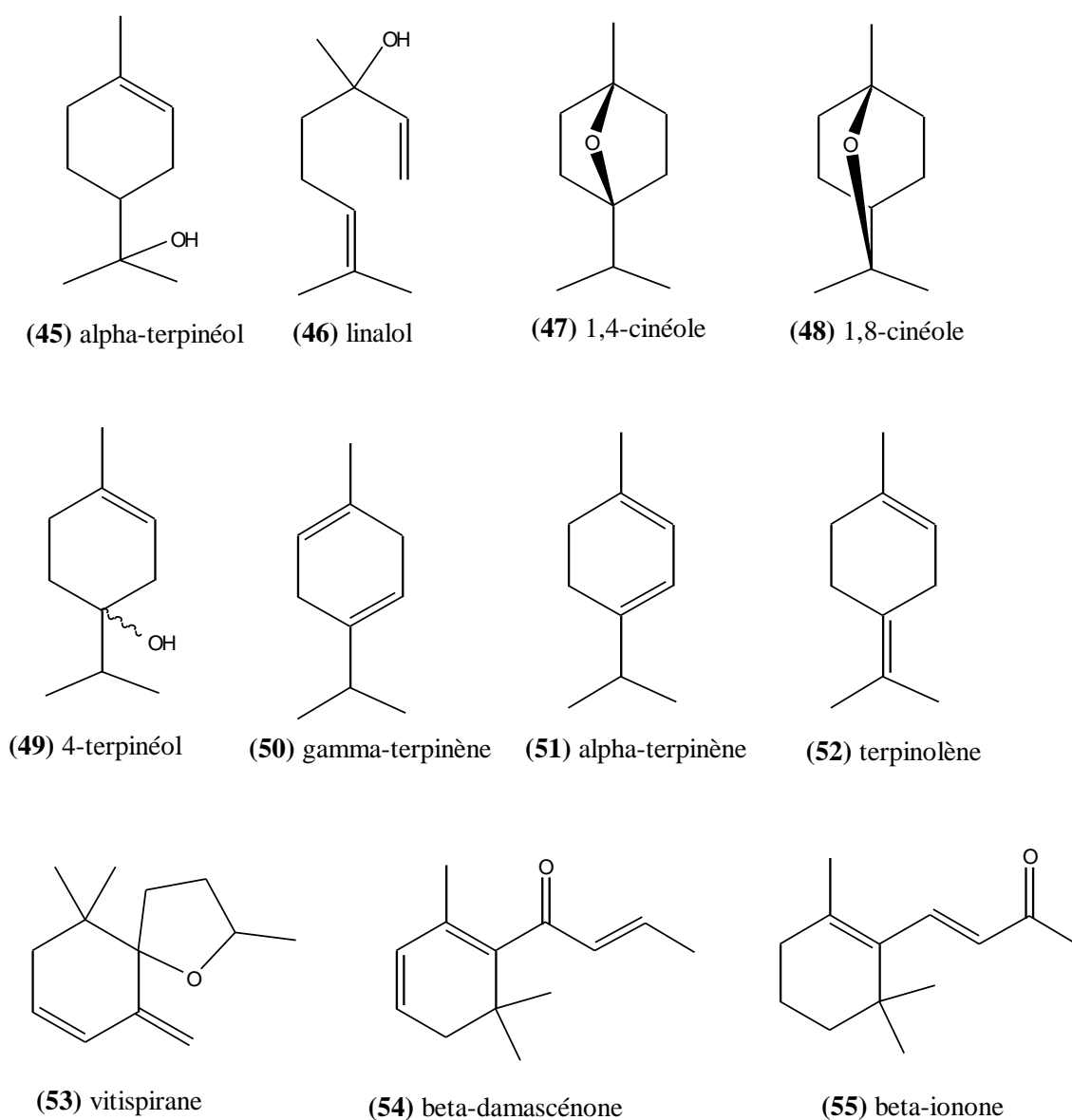
#### 4.4.2 C13-norisoprénoides

Parmi les composés variétaux, les C13-norisoprénoides sont souvent associés à la qualité des vins, du fait de leurs notes aromatiques agréables « florales », « fruitées », « épicées » et « eucalyptus » (Genovese *et al.*, 2007). Ils sont connus pour jouer un rôle important dans l'arôme des vins issus de différents cépages, incluant le Sémillon, le Sauvignon blanc, le Riesling, la Syrah, le Merlot et le Cabernet Sauvignon (Razungles *et al.*, 1993 ; Sefton *et al.*, 1993b ; Sefton *et al.*, 1994 ; Sefton *et al.*, 1996).

Ces composés sont issus de la dégradation de caroténoïdes (Baumes *et al.*, 2002 ; Mendes-Pinto, 2009) et de l'hydrolyse de composés glycosylés durant les procédés de vinifications et le vieillissement (Silva Ferreira & Guedes de Pinho, 2004 ; Segurel *et al.*, 2009 ; Loscos *et al.*, 2010).

La  $\beta$ -ionone, à l'odeur caractéristique de « violette », et la  $\beta$ -damascenone, aux nuances de « pommes cuites », de « coing » et « d'épices » comptent parmi les C13-norisoprénoides les plus étudiés. La  $\beta$ -damascenone semble néanmoins avoir un impact direct limité sur l'arôme des vins, compte-tenu de ses teneurs, en général proches du seuil de détection. Elle semblerait néanmoins avoir une importance toute particulière dans l'expression du caractère fruité des vins, mais participerait par le biais d'effets synergiques avec d'autres composés, notamment les esters (Escudero *et al.*, 2007 ; Pineau *et al.*, 2007). La  $\beta$ -ionone quant à elle, semble intervenir significativement dans l'arôme des vins rouges (Kotseridis *et al.*, 1999). Cependant, plus encore que pour d'autres composés, une grande disparité existe concernant les valeurs de son seuil de détection, du fait que sa perception olfactive est particulièrement variable d'un individu à l'autre (Tempere *et al.*, 2011).

Enfin, le vitispirane, aux nuances « camphrées », « eucalyptus », « boisées » et « épicées » a été identifié dans les vins rouges (Eggers *et al.*, 2006 ; Bindon *et al.*, 2007 ; Lee *et al.*, 2007). Décrit comme marqueur de vieillissement des vins de Riesling (Simpson, 1978), il participe aussi à l'arôme des vieux vins de Porto (Silva Ferreira & Guedes de Pinho, 2004) (Tableau 4 et Figure 12).



**Figure 12.** Structures chimiques des monoterpènes et C13-norisoprénoïdes étudiés



**Tableau 4.** Caractéristiques sensorielles et concentrations mesurées dans les vins rouges des différents monoterpènes et C13-norisoprénoides étudiés

	Descripteurs aromatiques	Seuils de détection*	Concentrations trouvées dans les vins rouges
<b><i>Monoterpènes</i></b>			
$\alpha$ -terpinéol (45)	Résineux, pin	250 $\mu\text{g/L}$ (V) [1]	5-41 $\mu\text{g/L}$ [2]
Linalol (46)	Citron, bergamote	25 $\mu\text{g/L}$ (V) [1]	4-220 $\mu\text{g/L}$ [3]
1,4-cinéole (47)	Eucalyptus, épicé	n.i	0,07-0,6 $\mu\text{g/L}$ [4]
1,8-cinéole (48)	Eucalyptus, Camphre, Frais	1.1 $\mu\text{g/L}$ (V) [5]	0,2-19,6 $\mu\text{g/L}$ [6]
4-terpinéol (49)	Humus, terreux	110 $\mu\text{g/L}$ (SM) [7]	10-110 $\mu\text{g/L}$ [8]
$\alpha$ -terpinène (50)	Citron, pin, camphre, boisé	n.i.	-
$\gamma$ -terpinène (51)	Citron, herbacé, résinique	n.i.	-
Terpinolène (52)	Résinique	0,2 $\mu\text{g/L}$ (Eau) [9]	-
<b><i>C13-Norisoprénoides</i></b>			
Vitispirane (53)	Eucalyptus, camphre, épicé, boisé	800 $\mu\text{g/L}$ (V) <sup>a</sup> [10]	0,5-80 $\mu\text{g/L}$ [11]
$\beta$ -damascenone (54)	Epicé, compote de pomme	4,5 $\mu\text{g/L}$ (V) [12]	0,2-3,4 $\mu\text{g/L}$ [13]
$\beta$ -ionone (55)	Violette	0,7 $\mu\text{g/L}$ (V) [14]	0-0,385 $\mu\text{g/L}$ [15]

\*(Eau) : mesurés dans l'eau ; (SM) : mesurés en solution modèle (solution hydroalcoolique, 10 % ; v/v) ; (V) : mesurés dans le vin ; <sup>a</sup> : seuil de détection du mélange d'isomères ; n.i : non identifié.

[1] Ferreira *et al.*, 2001b ; [2] Tamborra & Esti, 2010 ; [3] Guth & Sies, 2002 ; [4] Antalick *et al.*, 2015a ; [5] Hervé *et al.*, 2003 ; [6] Capone *et al.*, 2011 ; [7] Oliviera *et al.*, 2004 ; [8] Yong-Sheng & Hua, 2009 ; [9] Buttery *et al.*, 1968 ; [10] Simpson & Miller, 1983 ; [11] Eggers *et al.*, 2006 ; [12] Pineau *et al.*, 2007 ; [13] Guth & Sies, 2002 ; [14] Ferreira *et al.*, 2000 ; [15] Kotseridis *et al.*, 1999.

## **5. IMPACT DIRECT OU INDIRECT DES COMPOSES VOLATILS DANS LA COMPLEXITE AROMATIQUE DU VIN**

### **5.1 La complexité du vin : un équilibre aromatique**

Un grand vin se doit d'être complexe, ce qui implique que l'on doit reconnaître dans son arôme de multiples nuances. D'un point de vue chimique et aromatique, cela suppose qu'il doit présenter plusieurs composés aromatiques dans un équilibre où aucun d'entre eux ne l'emporte sur les autres. Le problème essentiel est qu'à partir du moment où l'un des composés aromatiques devient trop dominant, la perception globale du vin s'en trouve modifiée et simplifiée. On parle alors d'interactions compétitives lorsque les nuances aromatiques peuvent être perçues ensemble, ou destructrices lorsque l'une d'entre elles masque la signature aromatique du vin (Ferreira, 2012).

### **5.2 Impact direct : notion de seuil de détection**

La fraction volatile d'un vin détermine en grande partie son arôme, qui est une de ses caractéristiques intrinsèques les plus importantes influençant la qualité du vin et les préférences des consommateurs (Charters & Pettigrew, 2007). Celle-ci est composée de plusieurs centaines de composés volatils, de faible poids moléculaire et de faible hydrophobicité, capables de stimuler le système olfactif (Polaskova *et al.*, 2008 ; Zou & Buck, 2006). Ainsi, l'arôme correspond à la sensation perçue par l'épithélium olfactif par voie rétro-nasale lors de la dégustation (NF EN ISO 5492 : 1992). Plus couramment, l'arôme peut également se définir comme une odeur ayant un caractère plaisant (Portmann, 2000). Par conséquent, la puissance olfactive d'un composé dépend non seulement de la concentration du composé mais également de sa volatilité, de sa pression de vapeur, et de son seuil de détection (Meilgaard *et al.*, 1999). Cependant tous les composés volatils n'ont pas la même contribution à l'arôme du vin. Certains d'entre eux, présents à l'état de traces (de l'ordre du ng/L) jouent un rôle majeur dans l'arôme, alors que d'autres composés, parfois à des niveaux de concentrations de plusieurs dizaines de mg/L interviennent de façon mineure. On définit ainsi le seuil de détection olfactif comme la teneur à partir de laquelle 50 % d'un jury détecte le composé dans une matrice donnée. Si le composé étudié est déjà présent dans le vin, un seuil de différence olfactive peut être défini, correspondant à une addition mineure du composé susceptible de promouvoir un changement du stimulus sensoriel (Dubois, 1993 ; Meilgaard *et al.*, 1999). On parlera alors de composés « clés » lorsque ceux-ci, présents à des teneurs supérieures à leur seuil de détection, contribuent directement à l'arôme du vin.

### 5.3 Effets de mélange

#### 5.3.1 Interactions au sein de la fraction volatile

Le thème des interactions perceptives, et en particulier de la modulation des nuances d'odeurs de certains composés clés par d'autres, est actuellement un large sujet d'études dans le domaine de la science des aliments. Des études sur les récepteurs olfactifs ont permis d'améliorer la connaissance des mécanismes de perception (Sicard & Holley, 1984 ; Malnic *et al.*, 1999). De récentes études ont par ailleurs démontré des changements de perception d'odeurs lorsque les composés volatils sont mis en mélange (Atanasova *et al.*, 2005a).

Il est aujourd'hui admis que le profil aromatique global du vin dépend de multiples interactions entre les composés volatils. En effet, le recours à des reconstitutions aromatiques et à des tests d'omission a permis de mettre en évidence l'effet de masquage ou exhausteur de certaines molécules et de mieux comprendre l'impact sur les caractéristiques aromatiques du vin (Grosch, 2001 ; Atanasova *et al.*, 2005a). Hein *et al.* (2009) ont par exemple montré que le caractère végétal des vins de Cabernets pouvait être masqué par leur arôme fruité. Par ailleurs, il a été mis en évidence que les interactions aromatiques dans un mélange complexe pouvaient modifier l'arôme global d'une manière non additive. Dans une étude sensorielle et chimique détaillée, Hopfer *et al.* (2012) ont montré que des vins issus d'assemblage de trois cépages (Cabernet Sauvignon, Merlot et Cabernet franc) pouvaient présenter des caractéristiques sensorielles différentes de celles attendues par extrapolation linéaire de celles des vins monovariétaux. Des effets d'accroissement ou au contraire de masquage de certains attributs aromatiques ont ainsi été mis en évidence.

La notion de concentration est particulièrement importante dans le contexte des interactions perceptives. En effet, certains composés présents à des teneurs au dessus de leur seuil de perception peuvent moduler l'intensité de l'arôme du vin. C'est le cas par exemple de composés ne présentant pas nécessairement un arôme fruité, mais qui peuvent néanmoins avoir un impact important sur l'arôme fruité global de vin. Ainsi, le furanéol et l'homofuranéol, qui rappellent le caramel, semblent avoir un effet stimulant dans la perception des arômes de fruits rouges (Kotseridis & Baumes, 2000). De plus, le 3-sulfanylhéxanol et le sulfure de diméthyle peuvent également affecter la perception des arômes fruités des vins rouges (Anocibar-Beloqui *et al.*, 1996 ; Segurel *et al.*, 2004 ; Escudero *et al.*, 2007 ; Lytra *et al.*, 2014). Escudero *et al.* (2004) ont également souligné à l'aide de tests d'omissions que la 4-mercapto-4-méthylpentan-2-one et de 2-méthyl-3-furanethiol, à des concentrations légèrement au-dessus de leurs valeurs de seuil de détection, peuvent avoir un impact important sur la perception olfactive, entraînant ainsi une rupture de l'équilibre aromatique.

*A contrario*, certaines molécules dont les teneurs sont inférieures à leur seuil de détection peuvent également contribuer à l'expression aromatique d'un vin. Pineau *et al.* (2007) ont par exemple révélé que la  $\beta$ -damascénone a une contribution plus indirecte que directe sur l'arôme du vin, du fait que, même présente à des teneurs bien inférieures à son seuil de détection, elle masque le caractère « *herbacé* » de la 3-isobutyl-2-méthoxypyrazine (Pineau *et al.*, 2007) et augmente le caractère « *fruits noirs* » des vins rouges (Escudero *et al.*, 2007 ; Pineau *et al.*, 2007). Lytra *et al.* (2012a) ont également souligné le rôle indirect de l'acétoïne, de l'acide acétique et de la  $\gamma$ -butyrolactone sur la diminution de l'intensité globale du vin et du caractère fruits frais.

D'autres études sur l'arôme fruité des vins rouges soulignent l'importance d'esters sur la perception de l'arôme fruité des vins rouges (Etiévant, 1991 ; Pineau *et al.*, 2009 ; Falcao *et al.*, 2012 ; Lytra *et al.*, 2012a ; Lytra *et al.*, 2012b). Plus particulièrement, Lytra *et al.* (2013) ont mis en évidence, par tests d'omissions, quatre composés présents à des teneurs infraliminales et jouant un rôle tout particulier dans les nuances « *fruits frais* » et « *fruits noirs* ». Il s'agit du propanoate d'éthyle, du 3- hydroxybutanoate d'éthyle, de l'acétate de butyle, et de l'acétate de 2-méthylpropyle présents à des teneurs éloignées de leurs seuils de détection et dont les omissions se sont avérées clairement perceptibles.

### 5.3.2 Interactions entre molécules volatiles et non-volatiles

La seule connaissance de la composition en volatils n'est cependant pas suffisante pour comprendre l'arôme dans sa globalité. En effet des interactions physico-chimiques entre les composés odorants et la matrice peuvent moduler la volatilité de certains odorants et donc la perception de la fraction volatile dans l'espace de tête du verre de vin (Andujar-Ortiz *et al.*, 2009 ; Pozo-Bayón & Reineccius, 2009 ; Thomas-Danguin *et al.*, 2009 ; Villamor *et al.*, 2013). Des études récentes ont montré que, dans des solutions modèles de vins, l'éthanol masquait les notes « *fruitées* » (Grosch, 2001 ; Escudero *et al.*, 2007 ; Le Berre *et al.*, 2007 ; King *et al.*, 2013). Ce dernier joue alors le rôle d'inhibiteur odorant, du fait que la solubilité des composés volatils est plus forte en sa présence (Grosch, 2001 ; Le Berre *et al.*, 2007 ; Robinson *et al.*, 2009). De plus, les polyphénols, tannins, polysaccharides et protéines peuvent également interagir avec les composés aromatiques du vin et ainsi affecter leur libération et donc leur perception olfactive (Dufour & Bayonove, 1999a ; Dufour & Bayonove, 1999b ; Jung & Ebeler, 2003 ; Aronson & Ebeler 2004 ; Saenz-Navajas *et al.*, 2010 ; Hopfer *et al.* 2012 ; Saenz-Navajas *et al.*, 2012 ; Villamor & Ross, 2013). Frank *et al.* (2011) ont par ailleurs montré que ces composés non volatils pouvaient augmenter ou diminuer l'intensité de certaines notes aromatiques. Dans le cas de l'arôme fruité, Lorrain *et al.* (2013) ont mis en évidence que les seuils de détection olfactifs de l'éthyl isobutyrate, l'éthyl butyrate et l'éthyl octanoate étaient deux à trois supérieurs en présence

de catéchine. Ces mécanismes d'interactions ne sont pas complètement élucidés mais ils s'expliqueraient en partie par des phénomènes d'interactions hydrophobes (Dufour & Bayonove, 1999a ; Lorrain *et al.*, 2013) ou par la formation de liaisons plus stabilisantes (Jung *et al.*, 2000).

En conclusion, l'étude bibliographique nous a ainsi permis de préciser que la typicité du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux doit être décrite au moyen de trois dimensions :

- **une dimension sensorielle** : dans l'établissement d'une définition sensorielle de cette typicité, l'existence de critères d'appartenance à une catégorie, de caractéristiques de distinction et d'un consensus de perception partagé par des professionnels devra être évaluée. Elle devra aussi être basée sur des savoirs de reconnaissance d'un « prototype mental » défini. Ainsi, une approche combinant une dimension conceptuelle (représentation mentale) à une dimension perceptuelle (caractérisation sensorielle) sera mise en place auprès de professionnels du vin.
- **une dimension moléculaire** : l'identification de déterminants moléculaires reposera sur une étude ciblée de composés chimiques formés et conservés au cours du vieillissement des vins en bouteille et associés à l'espace sensoriel de cette typicité préalablement caractérisé. La quantification de ces composés dans des vins possédant un bouquet de vieillissement et dans ceux n'en présentant pas, puis la corrélation avec l'intensité des descripteurs aromatiques représentatifs seront déterminantes pour juger de la contribution de ces marqueurs dans la typicité du bouquet de vieillissement. Une approche par reconstitutions aromatiques sera également prise en compte dans la recherche de nouveaux marqueurs moléculaires.
- **une dimension œnologique** : l'impact de paramètres œnologiques sur la genèse et le profil d'expression sensorielle du bouquet de vieillissement ainsi que sur l'évolution des composés odorants impliqués sera également abordé. Le temps de conservation des vins en bouteille et certains aspects liés au terroir comme le facteur climatique (effet millésime), et le cépage prédominant dans les assemblages seront plus particulièrement discutés.



## **Deuxième Partie**

---

# **CARACTERISATION SENSORIELLE DU CONCEPT DU BOUQUET DE VIEILLISSEMENT DES VINS ROUGES DE BORDEAUX**

---





## **CHAPITRE 1** : Etude de la représentation mentale de la typicité du bouquet de vieillissement parmi les professionnels du vin

### **1. INTRODUCTION**

Les études de Jaffré *et al.* (2009) et de Langlois (2010) ont montré qu'il existait un accord entre les professionnels du vin sur le jugement du potentiel de garde, démontrant ainsi l'existence pour ces experts d'un concept « vin de garde » partagé. De la même manière, nous nous sommes demandé si le concept du bouquet de vieillissement était une notion connue et partagée parmi les professionnels du vin. Une étape d'association libre a été entreprise afin d'évaluer plus précisément le degré de connaissances de ce panel d'experts et d'identifier, *via* une analyse sémantique des termes générés, s'il existait une ou plusieurs représentations mentales du bouquet de vieillissement.

### **2. MATERIEL ET METHODES**

#### **2.1 Participants**

Parmi les 1200 personnes contactées par e-mail, 144 ont participé à cette étude. Il s'agissait de professionnels du vin, issus de la filière viticole. Ils étaient principalement des anciens étudiants de la Faculté d'Œnologie de Bordeaux et travaillaient, pour la plupart d'entre eux, dans des exploitations bordelaises. Tous ces participants parlaient couramment le français.

#### **2.2 Questionnaire en ligne**

Les participants ont été invités à répondre à un questionnaire en ligne *via* l'interface informatisée *Google drive* (Annexe 1). Après avoir fourni des informations personnelles indiquant leur âge et leur proximité avec la filière viti-vinicole (diplôme, profession, années d'expérience, fréquence de dégustation de vins), les participants devaient répondre à deux questions ouvertes. La première était axée sur la définition globale du concept de bouquet de vieillissement : « *Dans le cas d'un vin rouge de la région bordelaise, à quoi pensez-vous lorsque l'on vous dit « bouquet de vieillissement réducteur » ?* ». La deuxième question concernait, de manière plus spécifique, les caractéristiques sensorielles du bouquet de vieillissement : « *Imaginez que vous ayez à expliquer à un ami ce qu'est le bouquet de vieillissement réducteur d'un vin rouge de Bordeaux. Quels seraient les descripteurs les plus adaptés pour le définir sensoriellement?* ». Les répondants

**Tableau 5.** Caractéristiques socio-démographiques des 3 groupes de répondants au questionnaire en ligne (n=144)

	<b>Groupe 1</b> (n = 15) (%)	<b>Groupe 2</b> (n = 36) (%)	<b>Groupe 3</b> (n = 93) (%)
<b>Age</b>			
18-30 ans	33	28	21
30-45 ans	21	47	41
45-60 ans	33	17	27
Plus 60 ans	13	8	11
<b>Diplôme en œnologie *</b>			
Oui	80	86	87
Non	20	14	13
<b>Profession</b>			
Etudiant en Œnologie	15	11	11
Producteur de vins	20	33	35
Journaliste	0	0	2
Négociant en vins	13	19	10
Consultant	19	17	20
Enseignant & Chercheur en Œnologie	33	19	22
<b>Années d'expérience dans la filière viticole</b>			
Moins de 10 ans	41	42	31
Entre 10 et 20 ans	20	42	35
Entre 20 et 30 ans	13	8	15
Plus de 30 ans	27	8	18
<b>Fréquence de consommation de vin</b>			
Occasionnellement	20	3	1
Plusieurs fois par mois	14	25	10
Plusieurs fois par jour	53	42	53
Quotidiennement	13	30	36

\* **DNO** : Diplôme National d'Œnologie ; **DUAD** : Diplôme Universitaire d'Aptitude à la Dégustation ; BTS Viticulture- Œnologie ; Licence ou Master Œnologie

étaient invités à exprimer librement leur avis à la première question, en retranscrivant ce qui leur venait spontanément à l'esprit et sans restriction du nombre de mots ou termes employés. Pour la deuxième question, ils devaient énumérer un nombre maximum de cinq descripteurs aromatiques.

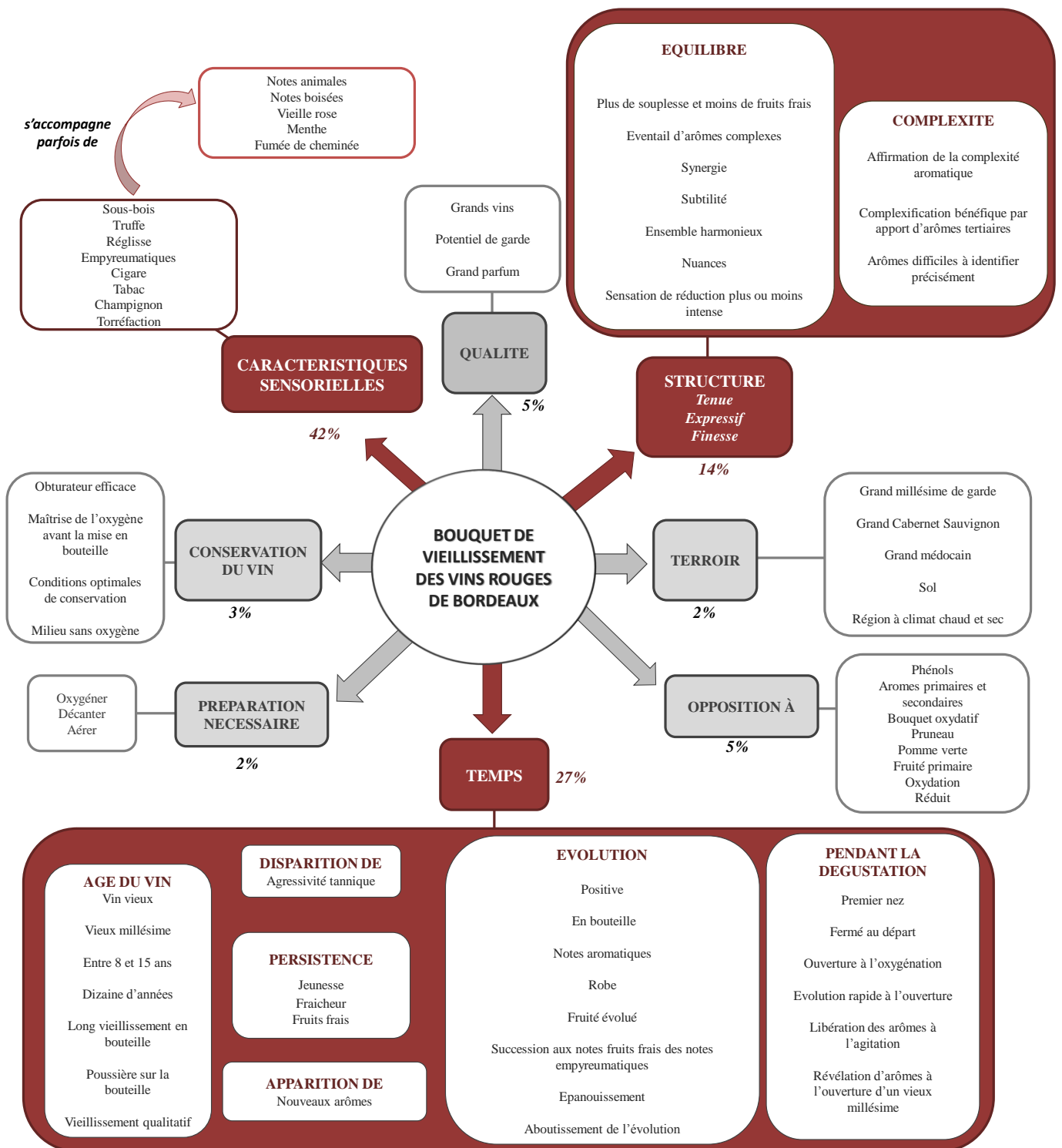
### **2.3 Analyse sémantique**

Les mots synonymes ou différant uniquement par leur nature grammaticale (par exemple, « *complexe* » et « *complexité* » ; « *vieux* » et « *vieillissement* ») ont été regroupés. Puis les termes et expressions présentant une signification proche (par exemple, « *élégance* » et « *finesse* » ; « *évolution* » et « *développement* » ; « *oxygéner* » et « *aérer* ») ont été regroupés dans la même catégorie sémantique. Cette méthodologie de classification, dont le but est de simplifier l'interprétation des données, a déjà été utilisée dans plusieurs études sur la représentation mentale de concept de produits, menées auprès de consommateurs ou professionnels (Tournier *et al.*, 2007 ; Lawrence *et al.*, 2013 ; Sester *et al.*, 2013). Afin de tenir compte des nuances subtiles de signification pouvant exister au sein d'une même catégorie, certaines d'entre elles ont été divisées en sous-catégories. L'ensemble de cette classification a été réalisée indépendamment par trois chercheurs, selon leurs propres critères de regroupement des termes. Les catégories, sous-catégories ainsi que leur dénomination définitives ont ensuite été fixées après concertation. La fréquence de citation pour chaque catégorie a enfin été calculée en tenant compte de l'occurrence des termes cités dans chaque catégorie par rapport au nombre total de citations.

## **3. RESULTATS**

### **3.1 Variabilité des réponses obtenues et catégorisation des répondants**

A partir de leurs réponses données, les 144 répondants au questionnaire ont pu être répartis en trois groupes (Tableau 5). Le premier groupe est composé de 15 participants n'ayant aucune opinion sur le sujet de l'étude. Ils ont répondu « *rien* » à l'une ou aux deux questions posées. Le second groupe est constitué de 36 répondants qui associent le bouquet de vieillissement à un défaut du vin. Parmi eux, 41 % assimilaient le bouquet de vieillissement à un défaut de réduction (Silva Ferreira *et al.*, 2002 ; Ugliano *et al.*, 2011). Ils ont ainsi utilisé pour le décrire des termes tels que « *œuf pourri* », « *fermé* » ou « *soufré* ». 32 % d'entre eux confondent le bouquet de vieillissement avec le vieillissement prématuré des vins (Pons *et al.*, 2008). Par exemple, les



**Figure 13.** Représentation mentale du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux pour les professionnels issus du groupe 3 (n=93). Les pourcentages indiquent la fréquence de citation de chacune des huit classes sémantiques

termes « oxydé », ou « pruneau » sont fréquemment cités. Enfin, 27 % des répondants du groupe 2, traduisent le bouquet de vieillissement avec des qualificatifs dépréciatifs, tels « vin déséquilibré », « défectueux », « passé », « fatigué », « usé », « perte de qualité », « désagréable ».

Le troisième groupe est composé de 93 participants (soit 65 % des répondants). Ces derniers ont généré 177 termes différents pour définir le concept du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux qui ont alors pu être classés en huit catégories sémantiques, en lien avec la signification sensorielle et œnologique: « caractéristiques sensorielles », « conservation du vin », « qualité », « opposition à », « préparation nécessaire », « structure », « temps » et « terroir ».

Les groupes de répondants 2 et 3 ne diffèrent pas de manière significative en ce qui concerne leur distribution en âge, profession, diplôme ou en fréquence de dégustation de vins (Tableau 5). Seul le nombre d'années d'expérience en œnologie semblent les discriminer. En effet, le groupe 3 présente une proportion significativement plus importante de participants ayant plus de 20 ans d'expérience dans le domaine du viti-vinicole (33 % pour le groupe 3 contre 16 % pour le groupe 2).

### **3.2 Identification de catégories sémantiques relatives à la notion de bouquet de vieillissement**

Comme énoncé précédemment, le concept du bouquet de vieillissement, tel que défini selon le troisième groupe de répondants, semble s'articuler autour de huit classes sémantiques. Leur représentation graphique est donnée à la Figure 13. Les catégories les plus fréquemment citées se réfèrent aux « caractéristiques sensorielles », à la « structure », et à l'effet « temps » (représentant respectivement 42 %, 27 % et 14 % du nombre total de citations).

Dans la catégorie « caractéristiques sensorielles », 57 termes aromatiques ont été proposés mais 28 d'entre eux ont été cités seulement une fois : ils n'ont donc pas été retenus dans l'analyse sémantique. Les 29 autres descripteurs aromatiques renvoient aux caractéristiques sensorielles empyreumatiques (« fumée », « âtre de cheminée »), de torréfaction (« café torréfié », « moka », « chocolat »), de sous-bois (« humus », « truffe », « mousse », « champignon »), de fraîcheur somesthésique (« eucalyptus »), fruitées (« fruits frais rouges et noirs », « fruits secs »), viandées, épicées et réglissées. D'autre part, les descripteurs « boisé », « animal », « menthe », « vieille rose » et « fumée de cheminée » ont été cités et accompagnés par les qualificatifs « réminiscence de » et « parfois ». Ceci tend à dire que ces attributs peuvent participer à l'espace sensoriel du bouquet de vieillissement, sans pour autant être systématiquement identifiés ou considérés comme des notes aromatiques clés.

Concernant les catégories « structure » et « temps », celles-ci ont été divisées en deux et six sous-catégories respectivement. Les sous-catégories de la « structure » renvoient aux notions d'équilibre et de complexité aromatiques, évoquant ainsi la forte contribution des arômes tertiaires dans l'expression du bouquet de vieillissement (« *éventails d'arômes complexes* », « *subtilité* », « *complexification par l'apport d'arômes tertiaires* »). Les sous-catégories du « temps » reflètent, quant à elles, plusieurs notions :

- **l'âge du vin** : un vin vieux de plusieurs années serait un bon candidat au développement d'un bouquet de vieillissement.
- **la modification des caractéristiques sensorielles et gustatives** : la présence d'un bouquet de vieillissement serait corrélée avec l'apparition de nouveaux arômes, la diminution de l'agressivité tannique et la persistance de la fraîcheur, cette dernière évoquant alors la jeunesse du vin et son fruité primaire.
- **l'évolution positive et dynamique de la composante aromatique** d'un vin présentant un bouquet de vieillissement, que ce soit au cours de sa conservation en bouteille mais également au cours de sa dégustation, avec une succession de nuances depuis l'ouverture de la bouteille jusqu'au service et la dégustation du vin.

Ainsi, bien que le mot « temps » n'apparaisse pas explicitement dans les réponses données par les participants, son effet s'exprime au travers de termes et expressions issus du même champ sémantique.

La catégorie « opposition à » regroupe les attributs aromatiques considérés comme anti-corrélés avec la présence d'un bouquet de vieillissement. Y sont évoqués le vieillissement prématuré (« *oxydation* », « *pruneau* », « *pomme verte* »), le caractère phénolé, ou les caractéristiques sensorielles des vins jeunes (fruité primaire et secondaire). La catégorie sémantique « conservation du vin » renvoie aux conditions de conservation optimales, c'est-à-dire l'absence d'oxygène, favorisant le développement d'un bouquet de vieillissement. En accord avec les travaux d'Ugliano (2011 & 2013), le contrôle de l'entrée d'oxygène dans la bouteille apparaît comme un pré-requis indispensable au bon développement du bouquet de vieillissement.

La catégorie « préparation nécessaire » inclut les étapes de préparation essentielles du vin permettant l'expression de son bouquet de vieillissement lors de sa dégustation (« *aérer* », « *oxygéner* », « *décanter* »). La catégorie « terroir » se réfère aux spécificités conférées par le cépage (« *grand Cabernet Sauvignon* ») et par extension, aux conditions de sol et climatiques, permettant la production d'un vin pouvant développer un bouquet de vieillissement. Enfin, les termes « *grands vins* », « *grands parfums* » et « *potentiel de garde* » ont été inclus dans la catégorie « qualité ».

Dans la représentation mentale exprimée par les répondants du groupe 3, la complexité du bouquet de vieillissement est perçue distinctement. Le bouquet de vieillissement semble être envisagé comme un équilibre de multiples notes aromatiques, où chacune ne peut être perçue individuellement. Il est également important de constater que l'ensemble des caractéristiques sensorielles citées renvoie au caractère agréable de l'évolution de la composante aromatique d'un vin. De plus, la référence à l'image prestigieuse des grands vins, avec la notion de potentiel de garde, d'évolution positive et de grand parfum (catégorie « qualité », « structure » et « temps ») ainsi que l'absence de défauts aromatiques (catégorie « opposé à ») confirment l'idée que le concept du bouquet de vieillissement traduit le développement positif d'un vin au cours de son vieillissement en bouteille.

De nombreux auteurs considèrent que la perception de la qualité globale d'un vin peut être identifiée selon deux dimensions recouvrant des facteurs intrinsèques et extrinsèques (Verdù-Jover *et al.*, 2004 ; Charters & Pettigrew, 2007 ; Parr *et al.*, 2011 ; Hopfer & Heymann, 2014). Les facteurs extrinsèques font référence à l'appellation, aux techniques de viticulture et de vinification ainsi qu'à l'absence de défauts. Bien que le concept du bouquet de vieillissement se réfère uniquement à une dimension olfactive, ces deux classifications se retrouvent dans la catégorisation sémantique obtenue. En effet, la complexité, la structure et le potentiel de garde (catégories « structure » et « temps ») renvoient à des facteurs intrinsèques tandis que le terroir, les aspects techniques de conservation du vin (contrôle d'oxygène), la qualité et l'absence de défauts aromatiques se réfèrent à une dimension extrinsèque (catégories « conservation du vin », « opposition à » et « terroir »).

Parr *et al.* (2011) ont mis en évidence que dans leur conceptualisation de la complexité du vin les professionnels du vin donnaient plus d'importance aux facteurs extrinsèques. Nous ne retrouvons cependant pas la même tendance dans notre étude. En fait, la conceptualisation du bouquet de vieillissement par les professionnels du groupe 3 semble être davantage ciblée sur un ensemble de dimensions intrinsèques, comme les propriétés sensorielles, la complexité, l'équilibre et l'évolution positive des arômes au cours du temps. Cette différence pourrait s'expliquer par un champ plus restreint du concept de complexité dans le cas de notre étude sur le bouquet de vieillissement, comparativement à celle de Parr *et al.* (2011) qui s'adressaient à la perception de la complexité d'un vin au sens large. Dans leur contexte, les professionnels reconnaissent l'importance d'un processus continu partant du terroir jusqu'au produit fini et mettant en œuvre une multiplicité de pratiques viticoles et œnologiques, ces paramètres extrinsèques contribuant de façon coordonnée à la complexité du vin fini. La complexité du concept de bouquet de vieillissement pourrait être comprise comme un « sous ensemble » de la complexité globale du vin telle qu'abordée par ces auteurs, davantage centrée sur une appréciation de la qualité

organoleptique du vin donc *a priori* susceptible d'être mieux représentée par des facteurs intrinsèques, comme le sont par ailleurs les déterminants de la qualité des vins (Charters et Pettigrew, 2007).

### **3.3 Importance du degré de connaissances dans le jugement de la typicité du bouquet de vieillissement**

Les résultats du questionnaire obtenus par cette tâche d'association libre démontrent que les répondants des groupes 2 et 3 présentent deux perceptions conceptuelles opposées du bouquet de vieillissement. Cette étape de verbalisation met en évidence qu'une majorité des répondants du groupe 2 (41 %) associent le bouquet de vieillissement avec le caractère aromatique réduit d'un vin. Il est probable que ce quiproquo soit dû à l'emploi du mot « réducteur » associé à l'expression « bouquet de vieillissement » dans la première question posée. Cette association de termes a été comprise non pas comme une évolution positive du vin en « état de réduction », mais confondue avec le caractère réduit des vins, généralement associé aux notes déplaisantes de « *chou cuit* » ou « *d'œuf pourri* » qui ont d'ailleurs été évoquées par ces répondants. Cette erreur lexicale met donc en évidence la nécessité d'utiliser une terminologie bien définie et connue des personnes interrogées lors de l'expression des propriétés sensorielles d'un vin.

Cette ambiguïté n'est cependant pas présente dans les discours des professionnels plus expérimentés du groupe 3, qui différencient clairement le bouquet de vieillissement, ou bouquet de réduction, avec les caractéristiques aromatiques d'un vin défectueusement réduit. En opposition avec les répondants du groupe 2, ils possèdent une représentation mentale du bouquet de vieillissement structurée autour de dimensions et sous-dimensions relatives à la qualité d'un vin. La richesse du vocabulaire employé par ce dernier groupe de répondants reflète ainsi leur haut niveau d'expertise et leur haut degré de connaissance théorique, sans mauvaise compréhension du concept.

## **4. DISCUSSION-CONCLUSION**

L'étude sémantique menée auprès des professionnels du vin a mis en évidence que le concept du bouquet de vieillissement était peu ou mal connu par un certain nombre d'entre eux, soulignant ainsi l'absence de définition sensorielle claire. Du fait de sa complexité, ce concept olfactif s'exprime au travers d'un vocabulaire riche et polymorphe. La variabilité des termes cités, classés en plusieurs catégories sémantiques, permet néanmoins de mettre en évidence un premier



prototype conceptuel du bouquet de vieillissement à plusieurs facettes, comme ce qui a pu déjà être rencontré dans le cas d'autres produits ou de représentations mentales de concepts sensoriels complexes (Parr *et al.*, 2011 ; Sester *et al.*, 2013). Cette variabilité des termes exprimés n'est pas surprenante et n'est pas synonyme de divergence. Comme l'a montré Loison *et al.* (2015), elle est d'avantage le reflet, dans l'expression verbale, de la richesse des expériences œnologiques et des compétences sensorielles acquises par les professionnels.

En outre, cette étape d'association libre apparaît également comme une étape préliminaire indispensable à la sélection rigoureuse, pour les étapes de dégustations ultérieures, d'un panel de professionnels présentant une bonne connaissance du bouquet de vieillissement. En effet, nombreuses sont les études qui ont démontré que dans le cas de professionnels du vin, le jugement perceptuel était basé sur une corrélation entre les vins dégustés et une référence conceptuelle (Gawel, 1997 ; Solomon, 1997 ; Morrot & Brochet, 2000 ; Brochet & Durbourdieu, 2001 ; Hughson & Boakes, 2002). Ainsi, il semble nécessaire de sélectionner un panel de dégustateurs professionnels combinant deux types d'expertises : un savoir théorique et une large expérience de la dégustation de vins. Dans ce contexte, les répondants du groupe 3, qui ont donné une définition du bouquet de vieillissement associée à la qualité du vin, présenteraient une meilleure habilité pour décrire la réalité sensorielle de cette typicité. Par ailleurs, dans la mesure où notre étude est focalisée sur le bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux, il est apparu préférable de sélectionner un panel de professionnels ayant une grande expérience dans la dégustation de vins rouges issus de ces terroirs. En effet, il a déjà été établi que des professionnels du vin étaient plus aptes à décrire les spécificités sensorielles des vins issus de leur région viticole du fait que leur dégustation leur était plus familière (Langlois, 2010 ; Schüttler, 2012).

## **CHAPITRE 2** : Définition sensorielle de la typicité du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux

### **1. INTRODUCTION**

L'étude sémantique de la tâche d'association libre menée auprès des professionnels du vin a mis en évidence que la catégorie « caractéristiques sensorielles » présentait la fréquence de citation la plus élevée. Les propriétés aromatiques du bouquet de vieillissement apparaissent donc comme une information indispensable pour décrire ce concept et sa dimension conceptuelle semble très fortement associée à une image sensorielle.

Comme pour l'étude de sa représentation mentale, nous considérons que la reconnaissance sensorielle du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux est basée sur des spécificités qui fondent son identité, c'est à dire à la fois des caractéristiques d'appartenance au type, et des caractéristiques de distinction de sa catégorie par rapport aux produits similaires ou comparables (Casabianca *et al.*, 2005). Ces propriétés doivent par ailleurs être identifiées et décrites par un groupe humain de référence qui s'accordera, de façon consensuelle, sur leur pertinence.

Afin de caractériser un espace sensoriel propre au bouquet de vieillissement, une première dégustation de vins rouges de Bordeaux a été organisée. Dans un premier temps, l'objectif a été d'identifier l'existence d'un consensus sensoriel, au sein d'un panel de professionnels, sur la typicité du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux. Le second objectif a ensuite été d'identifier les notes aromatiques associées aux vins décrits comme présentant un bouquet de vieillissement. Nous avons postulé en effet qu'il pouvait exister des notes aromatiques spécifiques permettant aux professionnels de porter un jugement sur cette typicité. Pour tester cette hypothèse, nous avons étudié l'importance relative des descripteurs aromatiques générés par la méthode de fréquence de citations.

### **2. MATERIEL ET METHODES**

#### **2.1 Vins étudiés**

Trente vins rouges de la région bordelaise, dont les millésimes étaient compris entre 1994 et 2005, ont été sélectionnés selon leur renommée et à la suite d'une pré-dégustation. Ces vins, élevés en barrique, provenaient de dix appellations différentes : Bordeaux, Listrac-Médoc, Margaux,

Médoc, Pauillac, Pessac-Léognan, Pomerol, Saint-Emilion, Saint-Estèphe et Saint-Julien (Tableau 6). A l'ouverture des bouteilles, les vins ont été préalablement dégustés afin de vérifier qu'ils ne présentaient pas de caractère bouchonné. Dans le cas où une bouteille présentait un défaut, celle-ci était remplacée par une seconde bouteille testée du même vin. La dégustation de ces vins a eu lieu le 10 juin 2013.

## **2.2 Panel de dégustateurs**

Un panel de 13 professionnels du vin (3 femmes et 10 hommes, âgés de 30 à 70 ans) a été choisi parmi les répondants du groupe 3 du questionnaire préalablement envoyé pour l'analyse sémantique (Partie II - Chapitre 1). Ces professionnels étaient oenologues, directeurs techniques, régisseurs/gérants de domaine viticole, négociants en vins, chercheurs, ou enseignants en Œnologie. Ils étaient originaires ou travaillaient dans la région bordelaise, participaient régulièrement à des dégustations de vins rouges de Bordeaux dont ils présentaient donc un haut degré de familiarisation.

## **2.3 Conditions de dégustation**

Des échantillons de 20 mL de vins ont été présentés dans des verres INAO transparents couverts d'une boîte de Pétri et codés par un nombre aléatoire à trois chiffres. Les trente vins ont été répartis en cinq séries de six échantillons et, pour chaque série, l'ordre de présentation était spécifique pour chaque panéliste (Martin & de Revel, 1999). Afin de ne pas être influencé par l'âge du vin dans l'identification de la typicité du bouquet de vieillissement, chaque série regroupait des vins d'âge proche. Tous les vins étaient servis à température ambiante (environ 20 °C) et étaient évalués dans des boxes individuels, dans la grande salle d'analyse sensorielle de l'ISVV conforme à la norme française EN ISO 8589: 2007.

## **2.4 Tâche de typicité**

Les dégustateurs professionnels ont réalisé dans un premier temps une tâche de typicité par une évaluation globale des vins (analyse ortho- et rétro-nasale), selon la méthodologie employée par Ballester (Ballester *et al.*, 2005 ; Ballester *et al.*, 2008). Pour chaque vin dégusté, les panélistes devaient répondre à la question suivante : « *Vous imaginez devoir expliquer à quelqu'un ce qu'est le « bouquet de vieillissement». Pour chaque échantillon de vin, pensez-vous qu'il s'agit d'un bon*

**Tableau 6.** Caractéristiques (appellation, millésime et code) des 30 vins rouges de Bordeaux dégustés

Appellation	Millésime	Code
Bordeaux	2004	B04
Listrac-Médoc	2001	LMC01
Margaux	1998	MX98
Margaux	2001	MX01
Margaux	2004	MX04
Médoc	1999	MC99
Médoc	2001	MC01
Pauillac	1994	PC94
Pauillac	1996	PC96
Pauillac	2001	PC01
Pessac-Léognan	2004	PL04
Pomerol	1995	P95
Pomerol	1998	P98-1
Pomerol	1998	P98-2
Pomerol	2001	P01
Pomerol	2004	P04
Saint-Emilion	1998	SEM98
Saint-Emilion	1999	SEM99
Saint-Emilion	2000	SEM00
Saint-Emilion	2002	SEM02
Saint-Emilion	2003	SEM03-1
Saint-Emilion	2003	SEM03-2
Saint-Estèphe	1997	SE97
Saint-Estèphe	1999	SE99
Saint-Julien	1995	SJ95
Saint-Julien	1997	SJ97-1
Saint-Julien	1997	SJ97-2
Saint-Julien	2001	SJ01-1
Saint-Julien	2001	SJ01-2
Saint-Julien	2005	SJ05

*ou d'un mauvais exemple ?* ». Ils utilisaient pour répondre à la question une échelle continue, bornée à gauche par le terme « très mauvais exemple » et à droite par le terme « très bon exemple » (Annexe 2). A la fin de chaque série, il était demandé aux panélistes de retenir au maximum deux échantillons de vin de la série, échantillons qu'ils avaient considéré comme étant les plus représentatifs de la typicité bouquet de vieillissement. Ces échantillons étaient alors mis de côté pour l'étape suivante de description sensorielle.

## **2.5 Description olfactive**

Après une pause de 15 minutes, la deuxième session consistait en une analyse descriptive des échantillons de vins sélectionnés précédemment. Chaque dégustateur professionnel devait décrire sensoriellement, au moyen d'un vocabulaire libre et comportant un maximum de cinq descripteurs aromatiques, les vins qu'il avait considérés précédemment comme de bons exemples du bouquet de vieillissement. Durant cette session, le nombre (au maximum dix) et le type d'échantillons de vins pouvaient donc varier d'un panéliste à l'autre (Annexe 2).

## **2.6 Analyse statistique des résultats**

Le logiciel XLSTAT 2010 (Addinsoft, Paris, France) a été utilisé pour l'ensemble du retraitement statistique.

### **2.6.1 Analyse en Composantes Principales**

Les données issues de la tâche de typicité ont été converties en données numériques (0 centimètre correspondant à un très mauvais exemple jusqu'à 10 centimètres pour un très bon exemple du bouquet de vieillissement). Une Analyse en Composantes Principales (ACP) a été effectuée sur les données obtenues. L'ACP consiste à convertir des variables liées entre elles en nouvelles variables indépendantes les unes des autres. Ces nouvelles variables sont nommées "composantes principales" ou axes. L'ACP permet de réduire l'information en un nombre de composantes plus limité que le nombre initial de variables (Escoffier & Pages, 1998). Il s'agit d'une approche à la fois géométrique (représentation des variables dans un nouvel espace géométrique) et statistique (recherche d'axes indépendants expliquant au mieux la variabilité des données).

L'ACP a été utilisée ici pour visualiser le degré de consensus entre les dégustateurs professionnels sur la typicité bouquet de vieillissement. Cette analyse a été appliquée à une matrice de corrélation des notes de typicité obtenues pour chaque vin et chaque dégustateur. Sur le cercle des

corrélations, plus les vecteurs sont orientés dans la même direction plus les juges ont évalué les produits de la même façon.

### 2.6.2 Classification par Ascendance Hiérarchique

L'objectif d'une classification est de constituer des groupes d'objets homogènes et différenciés de manière à ce que les objets soient les plus similaires possibles au sein d'un même groupe (critère de compacité) et que les groupes soient aussi dissemblables entre eux que possible (critère de dissimilarité).

La Classification Ascendante Hiérarchique (CAH) par critère de dissimilarité conduit à la construction d'un arbre de classification (ou dendrogramme) composé de plusieurs groupes d'objets. La distance euclidienne a été utilisée pour le calcul des ressemblances entre les objets. La méthode de Ward a été utilisée comme critère d'agrégation.

Dans notre contexte, la CAH a été utilisée afin d'évaluer s'il était possible de catégoriser les vins selon leur degré d'appartenance au concept du bouquet de vieillissement et dans ce cas, d'identifier les vins les plus représentatifs de cette typicité.

### 2.6.3 Fréquence de citations

Les données issues de l'analyse descriptive des vins ont été retraitées par la méthode de fréquence de citations. Pour chaque terme cité, deux pourcentages d'occurrence ont été calculés :

- **la fréquence d'occurrence (FO)** déterminée par la formule suivante :  $FO = NO/N$ , NO correspondant au nombre de citations du descripteur considéré et N le nombre total de descripteurs aromatiques
- **le pourcentage de dégustateurs ayant cité le même descripteur aromatique (FP)** obtenu en utilisant la formule  $FP = NP/N$ , NP correspondant au nombre de dégustateur ayant cité le descripteur considéré et N le nombre total de dégustateurs du panel.

### 2.6.4 Classification des nuées dynamiques (*k-means*)

Une classification des nuées dynamiques (ou classification des *k-means*) a été réalisée sur l'ensemble des descripteurs générés par le panel. L'objectif était de classer les termes cités en fonction de leur fréquence d'occurrence au sein du panel de dégustateurs. Cette classification procède par le calcul pour chaque point de sa distance à tous les autres. Elle effectue ensuite un tri et enfin elle agrège les individus les plus proches. Le principe de cette méthode est que la

classification des termes se fait sur la base du critère des plus proches voisins. Celui-ci signifie que chaque individu est affecté à une classe s'il est très proche de son centre de gravité.

### **2.6.5     Analyse Factorielle des Correspondances**

L'Analyse Factorielle des Correspondances (AFC) est un outil statistique qui vise à rassembler en un nombre réduit de dimensions la plus grande partie de l'information initiale en s'attachant aux correspondances entre des variables qualitatives.

Un tableau de contingence a été réalisé à partir des citations faites pour chaque vin par les dégustateurs et en tenant compte uniquement des descripteurs les plus partagés. Pour chaque descripteur et chaque vin (variables qualitatives), le pourcentage de dégustateurs ayant cité le descripteur aromatique considéré a été calculé.

Pour l'analyse, les vins ont été rassemblés en deux groupes, suivant leur origine géographique dans le bordelais et les termes généralement employés par les professionnels:

- **vins de « rive gauche » (notés RG)** : vins situés sur la rive gauche de la Gironde (appellations Listrac-Médoc, Margaux, Médoc, Pauillac, Pessac-Léognan et Saint-Julien).
- **vins de « rive droite » (notés RD)** : vins situés sur la rive droite de la Gironde (appellations Pomerol et Saint-Emilion).

## **3.     RESULTATS**

### **3.1     Degré de consensus entre les dégustateurs professionnels**

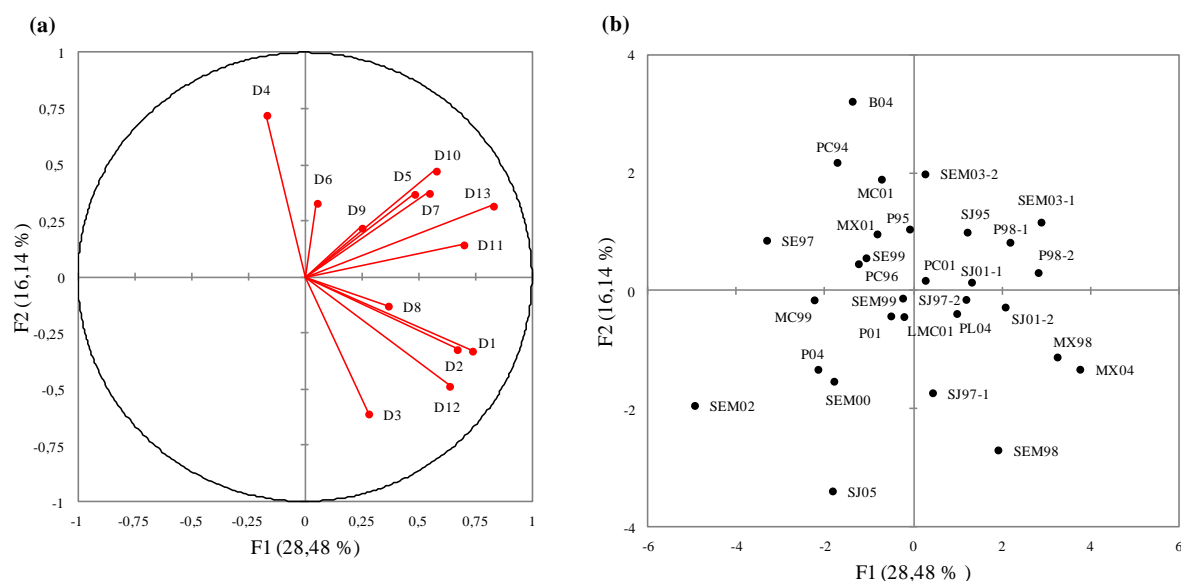
L'ACP représentée sur la Figure 14 fait apparaître les notations de typicité de chaque dégustateur, projetées sur les deux premières composantes principales (Figure 14a) et la distribution des vins sur ces mêmes axes (Figure 14b). La variance cumulée est de 44,62 %.

Concernant le cercle de corrélation, bien que l'axe 1 ne représente que 28,5 % de la variance cumulée, 11 des 13 dégustateurs se situent du côté positif de l'axe 1, ceci nous permet de supposer que ces dégustateurs jugeraient les vins de la même façon et s'accorderaient donc sur leur typicité. D'autre part, il semble exister un consensus parmi l'ensemble des dégustateurs sur les vins ne présentant pas de bouquet de vieillissement. En effet, l'interprétation conjointe de l'ACP et de la projection des vins selon les mêmes axes montre que six vins (SJ05, MC99, P04, SEM02, SE97 et SEM00) ont été jugés par tous les dégustateurs comme de mauvais exemples pour caractériser le concept du bouquet de vieillissement.

Le jugement des meilleurs exemples du bouquet de vieillissement semble être cependant moins évident. En effet, si l'on considère uniquement l'axe 2 (expliquant 16,7 % de la variance totale) et les dégustateurs situés du côté positif de l'axe 1, deux groupes peuvent être identifiés :

- les dégustateurs D5, D7, D9, D10, D11 et D13, situés du côté positif de l'axe 2, qui ont considéré les vins **SEM03-1**, **SEM03-2**, **SJ95**, **PC01**, **SJ01-1**, **P98-1** et **P98-2** comme les vins les plus typiques
- les dégustateurs D1, D2, D3, D8 and D12 positionnés négativement selon ce même axe qui ont considéré les vins **SJ97-1**, **SJ97-2**, **PL04**, **SJ01-2**, **MX98**, **MX04** et **SEM98** comme les meilleurs exemples de la typicité du bouquet de vieillissement.

Cette répartition permet de supposer qu'il existerait des différences interindividuelles entre ces deux groupes de dégustateurs dans le jugement des modèles de vins les plus représentatifs du concept du bouquet de vieillissement.



**Figure 14. (a)** Cercle de corrélation de l'Analyse en Composantes Principales (ACP) illustrant le consensus entre les dégustateurs professionnels sur la typicité du bouquet de vieillissement et **(b)** distribution des 30 vins rouges de Bordeaux dégustés

### 3.2 Existence d'un gradient de typicité

Le dendrogramme issu de la CAH représente la classification des 30 vins rouges de Bordeaux dégustés suivant leur degré d'appartenance au concept du bouquet de vieillissement (Figure 15). Trois groupes de vins ont ainsi pu être identifiés et validés de manière significative ( $p\text{-value} = 0,0014$ ) :



- **les vins typiques du bouquet de vieillissement (groupe 1)** : ces dix vins ont obtenus de manière générale les plus fortes notes de typicité (note moyenne :  $6,2 \pm 0,8$ ) et peuvent donc être considérés comme les plus représentatifs
- **les vins atypiques du bouquet de vieillissement (groupe 2)** : ces vins présentent les plus faibles notes de typicité (note moyenne :  $3,5 \pm 0,9$ ). Il est intéressant de constater que six de ces sept vins (à l'exception du vin SJ97-1) avaient été précédemment identifiés dans l'ACP comme des mauvais exemples du bouquet de vieillissement
- **les vins dits « intermédiaires » (groupe 3)** : ces treize vins sont sujets à un désaccord entre les dégustateurs sur le jugement de typicité et ne peuvent donc pas être identifiés comme de bons ou de mauvais exemples du bouquet de vieillissement. C'est vraisemblablement ce groupe de vins qui pourrait expliquer les différences interindividuelles de jugement observées par ACP.

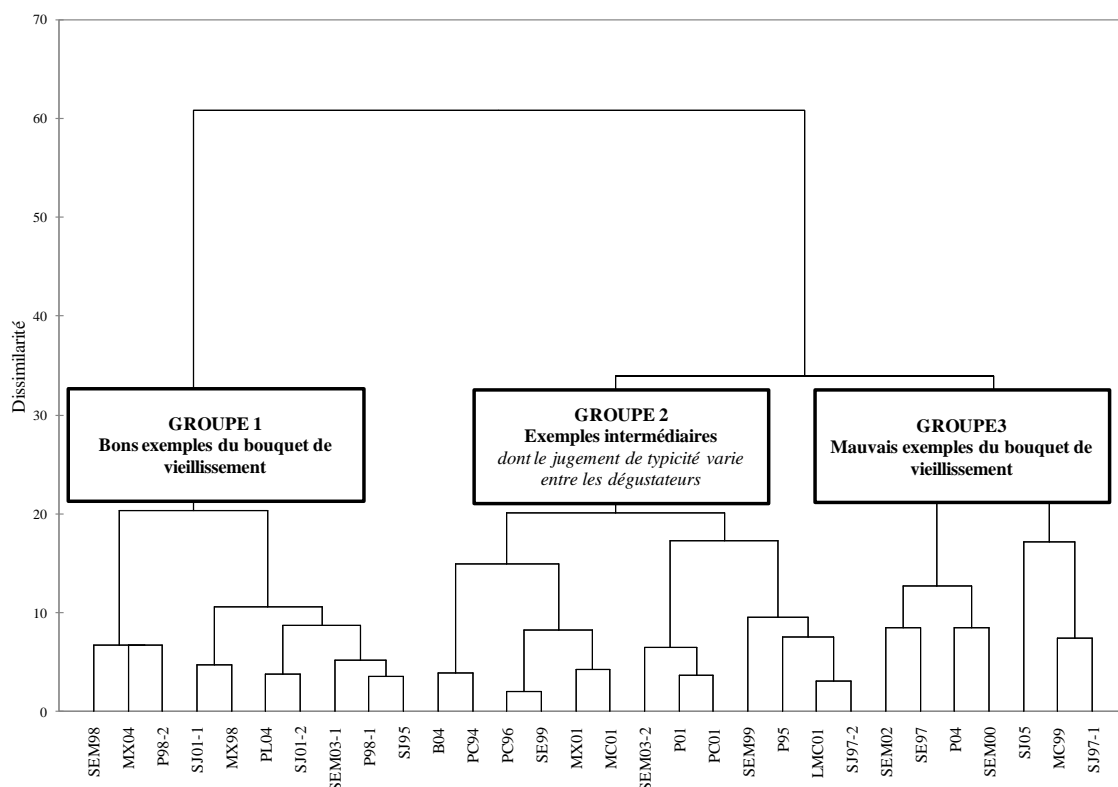
Ainsi, bien que les dégustateurs professionnels semblent s'accorder sur une dimension perceptuelle commune de la typicité du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux - et plus précisément sur la notion de « non typicité » - celle-ci ne semble pas reposer sur une catégorisation binaire univoque entre bons et mauvais exemples.

En réalité, comme le montre la Figure 16, les notes obtenues formeraient un gradient de typicité, allant des mauvais vers les bons exemples du bouquet de vieillissement et où les limites entre les catégories ne sont pas clairement définies. Ce continuum semble être néanmoins indépendant du millésime (dans la période considérée) ou de l'appellation.

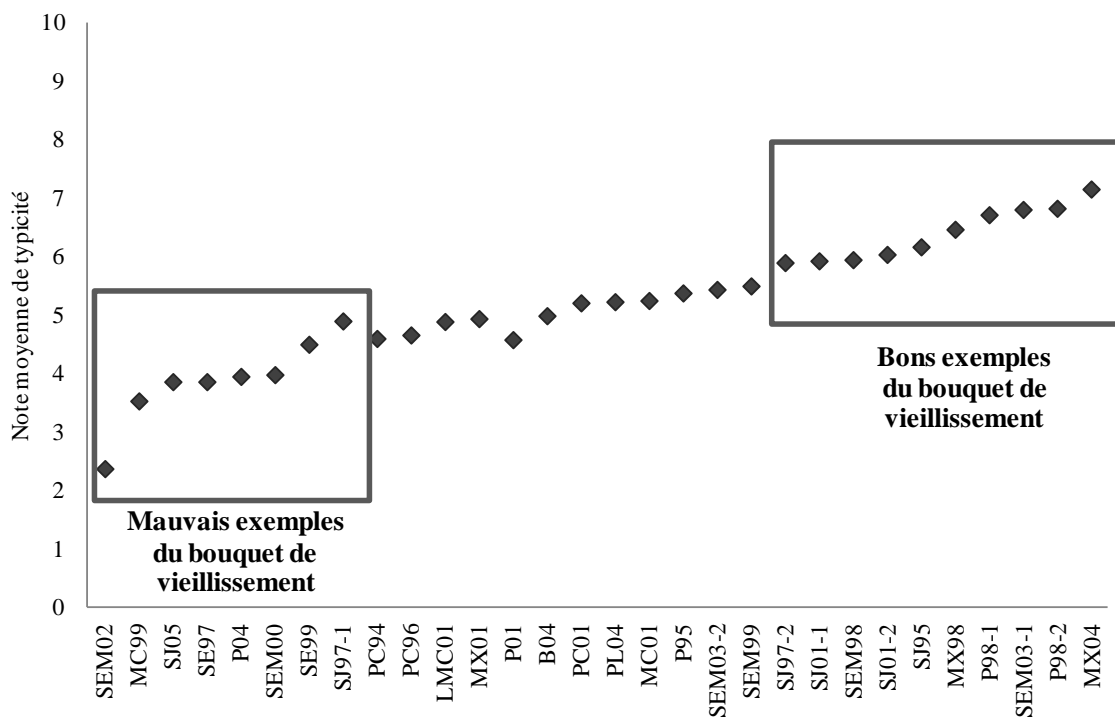
Il est important de souligner qu'un résultat similaire avait déjà été montré dans les études sur les concepts sensoriels des vins de Chardonnay (Ballester *et al.*, 2005 ; Jaffré *et al.*, 2011) ou de Riesling (Schüttler *et al.*, 2015), pour lesquels aucune catégorisation binaire stricte n'avait pu également être identifiée.

### 3.3 Identification d'une signature olfactive

Vingt-neuf vins ont été présentés pour l'analyse sensorielle descriptive. Seul le vin SEM02 n'a jamais été considéré par les professionnels dans la tâche de typicité comme un bon exemple du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux. Le nombre de professionnels ayant retenu chaque vin pour l'étude descriptive est représenté sur la Figure 17. Le vin SEM02 présente bien la plus faible note moyenne de typicité (2,2) et fait donc partie des vins jugés comme des mauvais exemple du bouquet de vieillissement, comme le montre la carte des vins de l'ACP et le dendrogramme issu de la CAH. Les vins SJ01-2, SEM03 et MX04 ont été sélectionnés par le plus

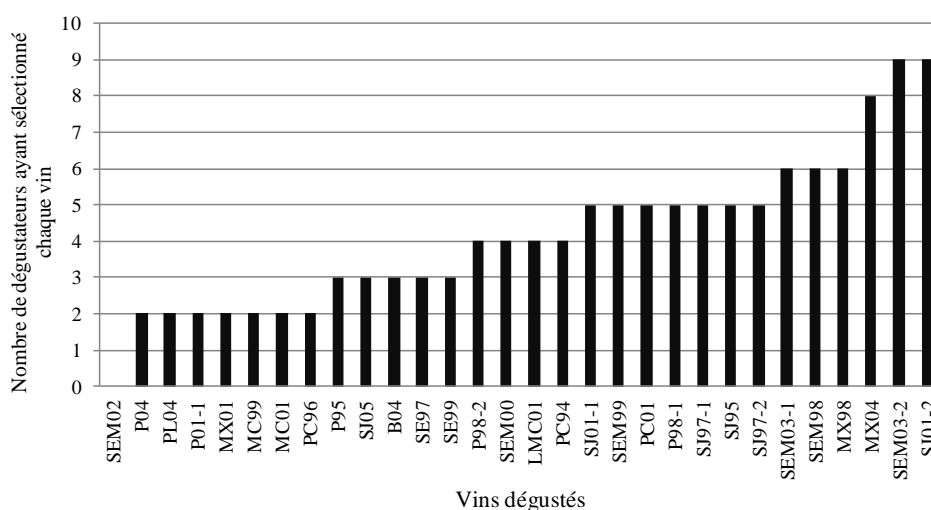


**Figure 15.** Dendrogramme issu de la Classification Ascendante Hiérarchique (CAH) des 30 vins rouges de Bordeaux dégustés, classés selon leur note de typicité du bouquet de vieillissement obtenue



**Figure 16.** Note moyenne de typicité du bouquet de vieillissement obtenue pour chaque vin

grand nombre de dégustateurs et comptent parmi les vins présentant les notes de typicité les plus élevées (respectivement 6,0 ; 6,8 et 7,2).



**Figure 17.** Nombre de dégustateurs professionnels ayant sélectionné chaque vin pour l'étape de l'analyse descriptive

Un nombre total de 452 citations a été généré par l'ensemble du panel sur les vins dégustés et 108 descripteurs aromatiques différents ont été identifiés. Certains termes issus du même champ sémantique ont été regroupés. Par exemple, les termes « *fruits frais* », « *mûre* », « *cassis* », « *cerise mure* », « *fraise* » et « *fraise des bois* » ont été regroupés sous le dénominateur « *fruits frais rouges et noirs* ». La même méthodologie a été appliquée pour les classes « *sous-bois* », « *tabac* », « *boisé* », « *fumée* », « *café torréfié* », « *fleurs fraîches* », « *fleurs sèches* », « *animal* » et « *végétal* » (Annexe 4). Ainsi une liste finale de 69 descripteurs aromatiques a pu être établie. Les fréquences de citations de ces descripteurs pour chaque vin (FO) ont été ensuite analysées par une classification des *k-means*, permettant ainsi de les catégoriser en 5 classes distinctes (Tableau 7). Il apparaît que les classes 1 à 4 sont significativement discriminées ( $p$ -value  $< 0,0001$ ) tandis qu'il n'existe pas de différence significative entre les classes 4 et 5.

### 3.3.1 Descripteurs principaux ou « cœur sensoriel »

Les classes 1 à 3 apparaissent les plus pertinentes pour décrire le bouquet de vieillissement. En effet, l'ensemble des attributs de ces trois classes ont été cités par au moins trois dégustateurs (soit



**Figure 18.** Fréquence de citation des 33 descripteurs aromatiques des classes 1 à 3 (FO>5 %) générés sur les 29 vins rouges de Bordeaux décrits. Le pourcentage suivi de \* correspond au pourcentage de dégustateurs ayant cité chaque descripteur

25 % du panel) et au moins 4 fois sur l'ensemble des vins décrits (fréquence d'occurrence FO supérieure à 5 %) (Figure 18).

Parmi eux, les descripteurs « *sous-bois* », « *truffe* », « *fruits frais rouges et noirs* », « *épicé* », « *réglisse* », « *menthe* » et « *grillé* » de la classe 1 reviennent le plus souvent dans les citations faites par le panel et peuvent alors être considérés comme les plus représentatifs de la typicité du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux. En effet, ces descripteurs ont été cités à plus de 25 % sur l'ensemble des vins décrits (FO > 25 %) et partagés par au moins 50 % du panel de dégustateurs (FP > 50 %).

Parmi elles, il est intéressant de souligner que les notes de « *sous-bois* » et de « *truffe* » sont décrites dans la littérature comme caractéristiques des arômes tertiaires développés dans les vins (Peynaud & Bouin, 2006).

### 3.3.2 Relevance des notes empyreumatiques

Cette représentation sensorielle, construite autour de sept descripteurs clés, semble également être modulée par la présence de notes « *empyreumatiques* » et « *boisées* » (classe 2, Tableau 7). En effet, les descripteurs « *âtre de cheminée* », « *fumée* », « *café torréfié* » et « *chocolat* » pour le caractère empyreumatique, ainsi que les notes « *boisées* » et « *vanille* » sont revenues de manière récurrente dans les citations des dégustateurs. Ces caractéristiques empyreumatiques ont été précédemment rapportées pour des Champagnes et des vins de Xerès (Tominaga *et al.*, 2003a ; Zea *et al.*, 2010), de même que les notes « *animales* » citées par le panel (exprimées par les termes « *gibier* », « *viandé* » de la classe 3, Tableau 7). L'importance du caractère empyreumatique et boisé a également été mise en évidence dans l'étude réalisée par Langlois *et al.* (2010) sur le concept des vins rouges « de garde ». Il n'apparaît donc pas surprenant que des similitudes sensorielles se retrouvent dans les concepts de « vin de garde » et du « bouquet de vieillissement » : dans les deux cas, les vins sont élevés en barrique, cette étape d'élevage leur conférant alors des nuances complémentaires boisées, vanillées, épicées et fumées (Garde-Cerdán & Ancín-Azpilicueta, 2006 ; Jackson, 2009).

**Tableau 7.** Liste des 69 descripteurs aromatiques générés par le panel de professionnels et leur catégorisation en 5 classes aromatiques

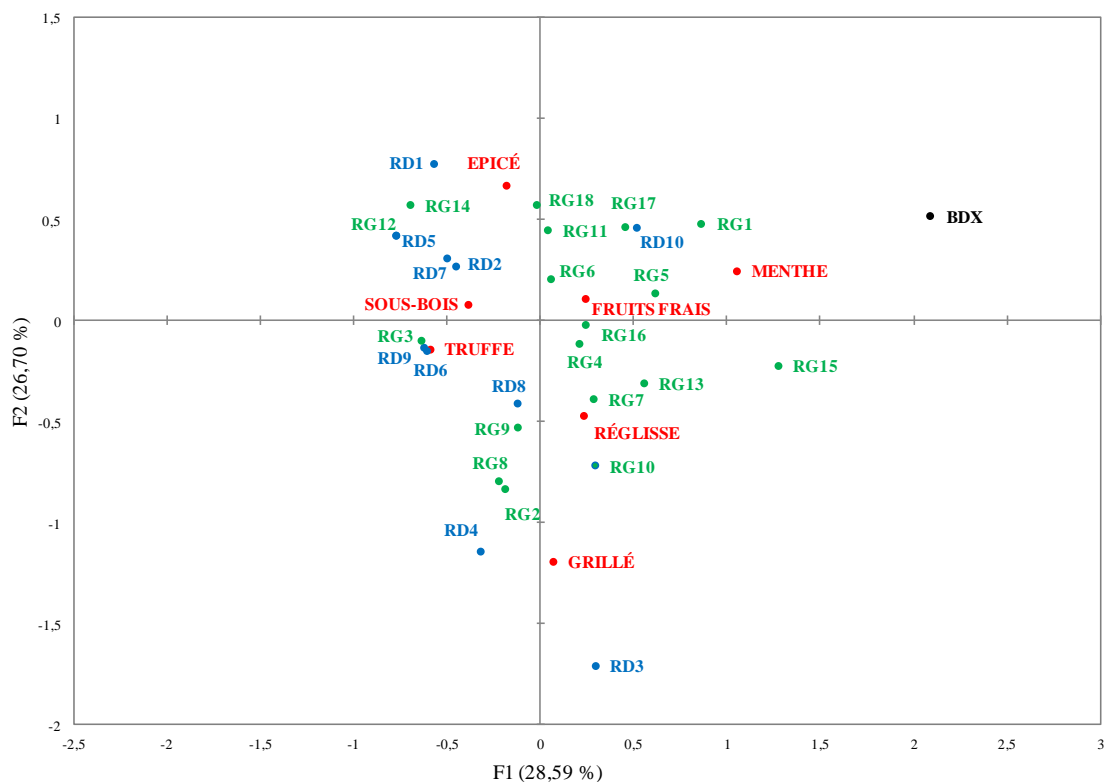
Classe aromatique	Classe 1	Classe 2	Classe 3	Classe 4	Classe 5
Descripteurs	Sous-bois	Tabac	Fleurs sèches	Beurre	Biscuit
	Truffe	Boisé	Fleurs fraîches	Cacao	Champignon
	Fruits frais rouges et noirs	Fumée	Graphite	Eucalyptus	Comté
	Epicé	Cuir	Gibier	Figue sèche	Datte
	Régλισse	Cèdre	Viandé	Conifère	Coriandre
	Menthe	Café torréfié	Végétal	Craie	Lacté
	Grillé	Suie	Fougère sèche	Brioche	Laine mouillée
		Vanille	Mie de pain	Pomme de terre	Lichen
		Fruits cuits	Crème	Bois de santal	Liqueur
		Animal	Feuilles mortes	Crème anglaise	Noix de muscade
		Atre de cheminée	Fruits à l'alcool	Poivre	Noix de coco
		Chocolat	Goudron	Silex	Œillet
		Caramel	Amande	Herbes sèches	Orange confite
				Bulbe d'iris	Pain d'épices
				Cire	Fruits confiturés
				Crésol	Pâtisserie
				Somesthésique	Lavande
				Métallique	Tomate sèche

### 3.3.3 Spécificité aromatique suivant l'origine géographique

La Figure 19 montre la projection des vins et des sept descripteurs sensoriels de la classe 1 (Tableau 7) dans un plan défini par les deux axes principaux de l'AFC (55,3 % de la variance totale). La première dimension, expliquant 28,6 % de la variance totale, oppose les descripteurs « sous-bois », « truffe » et « épice » aux descripteurs « menthe », « réglisse », « fruits frais » et « grillé ».

Il est intéressant de constater que cette analyse met en évidence un lien entre les vins de « rive gauche » et les descripteurs « menthe » et « réglisse » comparativement aux vins de « rive droite ». Ainsi, ces deux descripteurs pourraient apporter plus intensément leur note aromatique au bouquet de vieillissement des vins de « rive gauche », leur conférant donc une signature aromatique spécifique.

L'hypothèse du rôle joué par les paramètres de terroir (sols et cépages notamment) peut être *a priori* avancée pour expliquer ce résultat, d'autant plus que la contribution du terroir dans l'expression du bouquet de vieillissement est intégrée dans la conceptualisation des professionnels du vin (Partie II - Chapitre 1, Figure 13, page 59). Néanmoins, des études complémentaires seront nécessaires pour en valider l'impact et rechercher des marqueurs moléculaires potentiellement associés. Elles seront présentées dans la partie IV de cette thèse.



**Figure 19.** Projection des sept descripteurs aromatiques et des vins dans l'espace de l'AFC (dimensions 1 et 2).  
**RD** : vins de Rive Droite ; **RG** : vins de Rive Gauche ; **BDX** : vin d'appellation Bordeaux

#### 4. DISCUSSION-CONCLUSION

Cette seconde partie de notre étude, basée sur une dégustation, avait pour premier objectif d'identifier parmi un panel de vins rouges de Bordeaux ceux qui étaient considérés comme les meilleurs exemples du concept du bouquet de vieillissement. Leur perception sensorielle typique devait correspondre à la définition de Rosch et Mervis (1975), c'est à dire à la reconnaissance d'un objet comme étant représentatif de sa catégorie. Notre hypothèse était que, même s'il pouvait exister quelques différences aromatiques entre ces vins, leur appartenance au type devait être partagée.

L'étude de typicité a montré qu'il n'existait pas de frontière entre les catégories bons et mauvais exemples du bouquet de vieillissement. L'existence d'un gradient de typicité a déjà été démontrée par de nombreuses études, dans le cas par exemple de classification de vins ou de fromages (Moio *et al.*, 1993 ; Dacremont & Vickers 1994 ; Ballester *et al.*, 2005 ; Lorrain *et al.*, 2006 ; Schüttler *et al.*, 2015). La présence d'un groupe de vins dits « intermédiaires » pourrait faire l'objet d'une nouvelle dégustation dans le cadre d'une définition sensorielle du bouquet de vieillissement plus affinée et visant à définir plus précisément leur appartenance ou non à cette typicité. Un consensus a cependant été observé entre les dégustateurs professionnels dans la définition de la typicité sensorielle du bouquet de vieillissement. Bien que des différences de jugement aient pu être observées pour certains vins, ces résultats suggèrent que les professionnels partagent, en grande partie, une image sensorielle commune de ce concept. Cela est en accord avec plusieurs auteurs (Gawel, 1997 ; Solomon, 1997 ; Hughson & Boakes, 2002) soutenant que les experts construisent des représentations mentales de différents types de vins par des dégustations fréquentes au cours desquels ils mémorisent des informations conceptuelles et sensorielles leur permettant ainsi la reconnaissance des vins comme représentatifs d'une famille par comparaison à un prototype mental qu'ils se sont défini (Brochet & Dubourdieu, 2001).

Nous nous sommes ensuite intéressés aux caractéristiques olfactives des vins jugés comme les meilleurs exemples du bouquet de vieillissement. La génération d'un vocabulaire libre lors de leur description sensorielle a mis en évidence que le concept du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux s'articulerait plus particulièrement autour des descripteurs « *sous-bois* », « *truffe* », « *fruits frais rouges et noirs* », « *épicé* », « *réglisse* », « *menthe* » et « *grillé* », mais également autour des nuances aromatiques « *boisé* » et « *empyreumatique* » conférées par l'élevage en barrique.



Enfin, il est intéressant de constater que l'ensemble des descripteurs cités par le panel de professionnels rejoignent ceux qui avaient été précédemment énoncés lors de l'étude d'association libre (catégorie « propriétés sensorielles » de la Figure 13, page 59), mettant ainsi en évidence une concordance entre les descripteurs aromatiques attendus et ceux identifiés lors de la dégustation. Il apparaît alors que pour les professionnels du vin, dimensions conceptuelles et perceptuelles sont corrélées, voire même interdépendantes.

## **CHAPITRE 3 : Validation de la performance du panel et des descripteurs aromatiques représentatifs de la typicité du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux**

### **1. INTRODUCTION**

La première dégustation réalisée sur un panel de 30 vins rouges de Bordeaux a permis de mettre en place une définition sensorielle rigoureuse du bouquet de vieillissement partagée par un panel de professionnels.

Cependant, nous avons voulu évaluer la reproductibilité des résultats obtenus lors de la première dégustation. Une seconde dégustation a donc été organisée environ un an plus tard, au cours de laquelle dix vins rouges de Bordeaux, déjà étudiés lors de la première dégustation, ont à nouveau été proposées à un panel de professionnels. Ces vins ont été choisis sur la base de leur appartenance au concept du bouquet de vieillissement : cinq d'entre eux avaient été considérés lors de la première dégustation comme de bons exemples, cinq autres comme de mauvais exemples.

Trois objectifs ont été poursuivis lors de cette étape:

- **valider l'appartenance** (ou non) des dix vins sélectionnés à la typicité du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux.
- **évaluer la reproductibilité du panel de dégustateurs professionnels** sur le jugement de typicité.
- identifier, parmi les sept descripteurs aromatiques jugés les plus pertinents pour décrire le bouquet de vieillissement, ceux qui étaient **les plus discriminants entre les bons et les mauvais exemples de vins**.

### **2. MATERIEL ET METHODES**

#### **2.1 Vins**

Dix vins rouges de Bordeaux issus de la première dégustation ont été étudiés. Les millésimes étaient compris entre 1997 et 2005. Ces vins ont été choisis sur la base des premiers résultats de typicité obtenus. Nous avons également tenu compte de la diversité des appellations bordelaises

dans le choix des ces deux groupes de vins présentés dans le Tableau 8. Cette seconde dégustation a eu lieu le 14 avril 2014.

**Tableau 8.** Caractéristiques (appellation et millésime) et typicité (bons ou mauvais exemples) des 10 vins rouges de Bordeaux sélectionnés

Code	Appellation	Millésime	Typicité identifiée lors de la première dégustation
MX98	Margaux	1998	Bon exemple
MX04	Margaux	2004	Bon exemple
P98-2	Pomerol	1998	Bon exemple
SEM98-1	Saint-Emilion	1998	Bon exemple
SJ01-2	Saint-Julien	2001	Bon exemple
B04	Bordeaux	2004	Mauvais exemple
P04	Pomerol	2004	Mauvais exemple
SE97	Saint-Estèphe	1997	Mauvais exemple
SEM02	Saint-Emilion	2002	Mauvais exemple
SJ05	Saint-Julien	2005	Mauvais exemple

## 2.2 Panel de dégustateurs

Un panel de 13 dégustateurs professionnels a été réuni pour cette seconde dégustation (4 femmes, 10 hommes âgés de 30 à 70 ans) et parmi lesquels 11 avaient participé à la première dégustation.

## 2.3 Conditions de dégustation

La dégustation s'est déroulée dans les mêmes conditions sensorielles que la première. Des échantillons de 20 mL de vins ont été présentés dans des verres INAO transparents couverts d'une boîte de Pétri et codés par un nombre aléatoire à trois chiffres. Les dix vins ont été présentés simultanément et l'ordre de présentation a été randomisé entre les panélistes (Martin & de Revel, 1999). Tous les vins étaient servis à température ambiante (environ 20 °C) et étaient évalués dans des boxes individuels dans une salle d'analyse sensorielle conforme à la norme française EN ISO 8589 : 2007.

## 2.4 Tâche de typicité

Les dégustateurs professionnels ont réalisé dans un premier temps une tâche de typicité identique à celle réalisée lors de la première dégustation (Partie II – Chapitre 2, page 65).

## 2.5 Profils sensoriels

Après une pause de quelques minutes, les dégustateurs ont réalisé un profil aromatique de chaque vin dégusté. Les échantillons étaient présentés dans le même ordre que celui adopté pour la tâche de typicité et spécifique à chaque dégustateur. Les intensités des descripteurs « *sous-bois* », « *truffe* », « *fruits frais rouges et noirs* », « *épicé* », « *réglisse* », « *menthe* » et « *grillé* » ont été évaluées au moyen d'une échelle continue, bornée à gauche par le terme « peu intense », et à droite par le terme « très intense » (Annexe 3). L'évaluation était globale (analyse ortho- et rétro-nasale). Du fait de leur niveau d'expertise, aucun des membres du panel de dégustateurs n'avait été soumis à un entraînement spécifique sur ces descripteurs aromatiques.

## 2.6 Analyses statistiques

Les données issues de la tâche de typicité et des profils sensoriels ont été converties en données numériques (0 centimètre correspondant à un très mauvais exemple et jusqu'à 10 centimètres pour un très bon exemple du bouquet de vieillissement; de 0 centimètre pour un caractère aromatique peu intense à 10 centimètres pour un caractère aromatique très intense). Les résultats des profils sensoriels ont été analysés par ANOVA à l'aide du logiciel XLSTAT 2010 (Addinsoft, Paris, France). Les conditions d'application de l'ANOVA ont été vérifiées sous le logiciel R : homogénéité des variances (test de Levene) et normalité de résidus (test de Shapiro-Wilk). Si les conditions de l'ANOVA n'étaient pas respectées, un test non-paramétrique Mann-Whitney était alors effectué ( $p\text{-value} < 0,05$ ). Concernant la tâche de typicité, les variables étaient les deux groupes identifiés précédemment lors de la première dégustation (bons et mauvais exemples) et la mesure était la note de typicité obtenue pour chaque vin lors de la deuxième dégustation.

### 3. RESULTATS

#### 3.1 Reproductibilité de la tâche de typicité et performance du panel

La répétition de la tâche de typicité a permis de valider de manière significative pour les dix vins sélectionnés la catégorisation déjà obtenue lors de la première dégustation ( $p$ -value = 0.023, Figure 20). Ceci permet de constater que les dégustateurs professionnels ont bien été capables de reproduire, à 10 mois d'intervalle, la même tâche de catégorisation des vins en bons et mauvais exemples, mettant ainsi en évidence leur performance dans le jugement de typicité du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux. Il est également intéressant de constater que la présence d'un bouquet de vieillissement dans un vin jugé comme un bon exemple de cette typicité est retrouvé au cours de cette dégustation effectuée environ un an après la première. Cela souligne donc que ce concept olfactif, bien qu'évoluant avec le temps, se conserve néanmoins pendant quelques années.

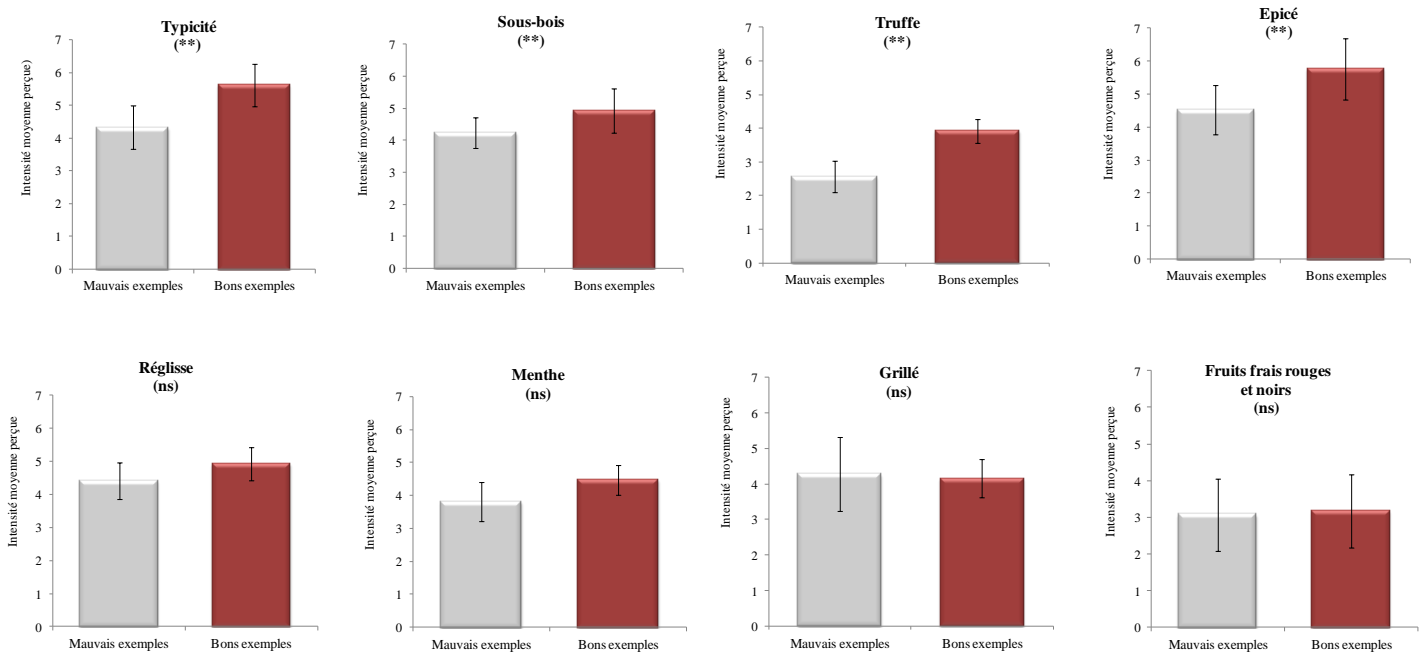
#### 3.2 Identification des descripteurs aromatiques discriminants entre bons et mauvais exemples du bouquet de vieillissement

Le Tableau 9 regroupe l'intensité des différents descripteurs aromatiques étudiés dans le profil sensoriel. Les résultats montrent que les descripteurs « *sous-bois* » ( $p$ -value = 0,007), « *truffe* » ( $p$ -value = 0,001) et « *épicé* » ( $p$ -value = 0,012), étaient perçus significativement plus intenses dans les vins présentant un bouquet de vieillissement que dans ceux n'en présentant pas (Tableau 9 et Figure 20). Ceci supporte l'hypothèse que parmi ce pool de sept descripteurs aromatiques, trois d'entre eux présenteraient un impact significatif sur la typicité et permettraient donc de discriminer les bons des mauvais exemples du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux.

**Tableau 9.** Mesure du niveau d'intensité (note/10 : minimale, maximale et moyenne  $\pm$  écart type) des sept descripteurs aromatiques étudiés dans les dix vins rouges de Bordeaux décrits

	Bons exemples n=5			Mauvais exemples n=5			p-value
	Intensité aromatique			Intensité aromatique			
	moyenne	minimale	maximale	moyenne	minimale	maximale	
Sous-bois	4,9 ± 0,8	4,0	5,3	3,8 ± 0,6	2,2	4,9	0,007**
Truffe	3,8 ± 0,4	3,4	4,0	2,6 ± 0,5	2,3	2,9	0,001**
Epicé	5,5 ± 0,5	4,9	6,6	4,5 ± 0,3	2,2	5,5	0,0012**
Réglisse	4,9 ± 0,9	3,8	5,4	4,5 ± 1,1	4,1	5,0	ns
Menthe	4,3 ± 0,4	3,3	5,1	3,9 ± 0,7	3,4	4,7	ns
Grillé	3,9 ± 0,7	3,1	5,4	4,4 ± 0,6	3,7	4,9	ns
Fruits frais rouges et noirs	3,0 ± 1,1	1,9	4,8	3,6 ± 1,2	1,9	6,3	ns

ns : non significatif ; \*\* : p-value <0,01



**Figure 20.** Intensité moyenne de la typicité et des sept descripteurs aromatiques dans les dix vins décrits (5 bons exemples et 5 mauvais exemples).

(\*\*) : p-value <0,01 ; ns : non significatif ; les barres d'erreur indiquent l'écart type

#### 4. CONCLUSION

L'évaluation de l'intensité des descripteurs aromatiques les plus représentatifs du concept du bouquet de vieillissement a permis de préciser le rôle des descripteurs « *sous-bois* », « *truffe* » et « *épicé* » dans l'expression aromatique de cette typicité. Il est cependant important de rappeler que la définition sensorielle du bouquet de vieillissement apparaît plus complexe et ne peut pas se restreindre à ces seules notes. Lawless (1999) a d'ailleurs reporté que le jugement des odeurs et la mesure de leur intensité est souvent délicate lors de dégustations. Ceci est particulièrement vrai dans le cas de mélanges complexes tels que le vin où de nombreux composés volatils, en dessous de leur seuil de détection peuvent contribuer à la complexité aromatique du vin, notamment par le biais d'interactions perceptives (Pineau *et al.*, 2009 ; Lytra *et al.*, 2012a).

En conclusion de cette partie, cette première étape de caractérisation olfactive du bouquet de vieillissement nous est apparue nécessaire pour la mise en place par la suite d'une étude chimique, dont l'objectif sera d'identifier les marqueurs moléculaires responsables de la typicité et des propriétés sensorielles du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux.





## **Troisième Partie**

---

IDENTIFICATION ET QUANTIFICATION DE  
COMPOSÉS AROMATIQUES POTENTIELLEMENT  
IMPLIQUÉS DANS LA TYPICITÉ DU BOUQUET DE  
VIEILLISSEMENT DES VINS ROUGES DE BORDEAUX

---



## **CHAPITRE 1:** Approche quantitative ciblée sur plusieurs familles de composés aromatiques

### **1. INTRODUCTION**

La définition sensorielle du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux établie par un panel de professionnels a permis de mettre en évidence une palette de nuances aromatiques caractéristiques. Parmi elles, les descripteurs « *sous-bois* », « *truffe* », « *épicé* », « *réglisse* », « *menthe* », « *grillé* » et « *fruits frais rouges et noirs* » sont apparus comme les plus représentatifs de ce concept olfactif. De plus, l'importance de l'élevage en barrique a également été soulignée dans les citations exprimées par les dégustateurs professionnels, avec la génération d'un vocabulaire aromatique associé au bois (« *boisé* », « *fumée* », « *grillé* ») mettant en évidence son importance dans la modulation de l'expression aromatique du bouquet de vieillissement (Partie II - Chapitre 2, paragraphe 3.3.2, page 76).

Afin d'identifier certains marqueurs moléculaires clés pouvant expliquer en partie ce profil aromatique, nous nous sommes d'abord focalisés sur la quantification de plusieurs familles de composés volatils odorants présents dans les vins. Ainsi, 55 molécules issues de 5 classes aromatiques (composés aromatiques du bois de chêne, hétérocycles aromatiques, composés soufrés, monoterpènes et C13-norisoprénoïdes) ont été étudiées. Ces composés ont été sélectionnés sur la base de leurs nuances aromatiques décrites dans le vin qui recoupaient les caractéristiques sensorielles du bouquet de vieillissement précédemment déterminées. D'origine variétale pour certains d'entre eux, ces composés aromatiques ont également été sélectionnés pour leur formation et leur conservation au cours de l'élevage et du vieillissement en bouteille. Au cours de cette approche analytique, nous avons étudié spécifiquement leur contribution sensorielle à la typicité du bouquet de vieillissement.

Ainsi, nous nous sommes intéressés à certains composés odorants volatils provenant du bois : eugénol, guaïacol, *cis* et *trans* oak lactones, tabanone, aldéhydes phénoliques et furaniques. Ces composés cédés directement par le bois contribuent de façon significative au caractère boisé des vins. Les descripteurs de l'arôme boisé caractéristique des vins élaborés au contact du bois de chêne chauffé sont connus : « *fumé* », « *épicé* », « *noix de coco* », « *vanille* », « *chocolat noir* », « *café torréfié* », « *toasté* », et « *tabac* ». Ils recoupent donc bien la classe 2 des descripteurs du bouquet de vieillissement (Partie II - Chapitre 2, Tableau 7 page, 77).

**Tableau 10.** Caractéristiques (appellation, millésime, code) et note de typicité (/10, moyenne  $\pm$  écart-type) des 24 vins rouges de Bordeaux analysés.

Appellation	Millésime	Note moyenne de typicité	Code <sup>a</sup>
Saint-Emilion	2002	2,4 $\pm$ 0,4	<u>SEM02</u>
Saint-Julien	2005	3,9 $\pm$ 0,2	<u>SJ05</u>
Saint-Estèphe	1997	3,9 $\pm$ 0,5	<u>SE97</u>
Pomerol	2004	4,0 $\pm$ 1,1	<u>P04</u>
Saint-Emilion	2000	4,0 $\pm$ 0,3	<u>SEM00</u>
Saint-Estèphe	1999	4,5 $\pm$ 1,1	SE99
Pomerol	2001	4,6 $\pm$ 0,9	P01
Pauillac	1994	4,6 $\pm$ 0,7	PC94
Pauillac	1996	4,7 $\pm$ 1,4	PC96
Listrac-Médoc	2001	4,9 $\pm$ 0,6	LMC01
Margaux	2001	4,9 $\pm$ 1,2	MX01
Pauillac	2001	5,2 $\pm$ 1,2	<u>PC01</u>
Pessac-Léognan	2004	5,2 $\pm$ 1,4	PL04
Médoc	2001	5,3 $\pm$ 1,3	MC01
Saint-Emilion	1999	5,5 $\pm$ 1,1	SEM99
Saint-Julien	1997	5,9 $\pm$ 0,9	<u>SJ97</u>
Saint-Emilion	1998	6,0 $\pm$ 0,5	<u>SEM98</u>
Saint-Julien	2001	6,0 $\pm$ 0,5	<u>SJ01</u>
Saint-Julien	1995	6,2 $\pm$ 1,1	<u>SJ95</u>
Margaux	1998	6,5 $\pm$ 0,8	<u>MX98</u>
Pomerol	1998	6,7 $\pm$ 0,6	<u>P98-2</u>
Saint-Emilion	2003	6,8 $\pm$ 1,0	<u>SEM03</u>
Pomerol	1998	6,8 $\pm$ 0,7	<u>P98-1</u>
Margaux	2004	7,2 $\pm$ 0,5	<u>MX04</u>

<sup>a</sup> les codes des vins en rouge et gris correspondent respectivement aux bons et aux mauvais exemples du bouquet de vieillissement définis par Classification Ascendante Hierarchique (CAH).

Les composés soufrés, tels le DMS impliqué dans les notes « truffe » et « sous-bois » de l'arôme du vin, et les thiols volatils associés à certaines notes « empyreumatique » et « fruitée » ont également présenté un intérêt tout particulier dans notre contexte. Enfin, les hétérocycles aromatiques issus de la réaction de Maillard, porteurs des notes « toastée » et « noisette grillée », ainsi que certains terpènes et C13-norisoprénoides, connus pour leur caractère camphré, et souvent associés à une perception somesthésique de fraîcheur nous ont paru également intéressants à étudier.

## 2. MATERIEL ET METHODES

### 2.1 Vins étudiés

Par manque de volume de vin disponible, nous n'avons pas pu quantifier tous les composés dans six des trente vins rouges de Bordeaux dégustés lors de l'étude sensorielle. Nous avons donc fait le choix de nous focaliser sur les vingt-quatre autres vins pour lesquels l'ensemble des molécules sélectionnées ont pu être quantifiées. Leurs caractéristiques ainsi que leurs notes moyennes de typicité du bouquet de vieillissement déterminée lors de l'étude sensorielle (Partie II - Chapitre 2, paragraphe 3.2, page 71) sont présentés dans le Tableau 10. Une nouvelle classification ascendante hiérarchique effectuée sur l'ensemble des notes de typicité nous a permis d'identifier les bons et les mauvais exemples du bouquet de vieillissement pour ce nouvel échantillonnage de vins (Annexe 5). Ainsi, parmi les 24 vins étudiés chimiquement dans ce chapitre, 10 vins - dont les notes moyennes de typicité variaient entre 5,2 et 7,2 - ont été considérés comme des bons exemples du bouquet de vieillissement, 5 vins - dont les notes moyennes étaient comprises entre 2,4 et 4,0 - ont été considérés comme de mauvais exemples et enfin 9 vins - dont le jugement de typicité variait entre les dégustateurs - ont été définis comme exemples « intermédiaires » (notes de typicité moyennes comprises entre 4,5 et 5,5).

### 2.2 Solvants et consommables

Le dichlorométhane ( $\geq 99\%$ ) nécessaire aux extractions liquide-liquide a été fourni par VWR Chemicals (Fontenay-sous-Bois, France) et a été utilisé sans purification supplémentaire.

Concernant l'extraction des composés volatils par HS-SPME, les fibres ont été fournies par Supelco (Bellefonte, Palo Alto, USA). Elles ont été utilisées après conditionnement selon les directives du constructeur. Pour l'extraction spécifique des thiols volatils, la L-cystéine ( $\geq 98\%$ ),

l'acétate d'éthyle ( $\geq 99\%$ ), l'acétate de sodium trihydrate (99 %), le *p*-hydroxymercuribenzoate de sodium (*p*-HMB ;  $> 95\%$ ) et le Trizma base® ( $\geq 99,8\%$ ) ont été fournis par Sigma-Aldrich (Saint-Quentin Fallavier, France). La résine échangeuse d'ions utilisée était une résine Dowex 1X2 (50-100 mesh : 1,5 x 3 cm) fournie par Acros Organics (Noisy-le-Grand, France).

L'hélium N55, utilisé comme gaz vecteur pour la séparation chromatographique en GC-MS présentait une pureté industrielle (Linde, France).

### 2.3 Composés de référence

Les composés de référence utilisés pour la quantification en GC-MS sont présentés dans les Tableaux 11-1 à 11-4. Ils sont classés selon leur origine et leur nature chimique.

**Tableau 11-1.** Composés de référence pour le dosage des composés aromatiques issus du bois de chêne

Composé chimique <sup>a</sup>	Pureté	Fournisseur	Localité
Oak lactone ( <i>cis</i> et <i>trans</i> )	$\geq 98\%$	Sigma-Aldrich	Saint-Quentin Fallavier, France
Eugénol	$\geq 99\%$	Sigma-Aldrich	Saint-Quentin Fallavier, France
Gaïacol	$\geq 98\%$	Sigma-Aldrich	Saint-Quentin Fallavier, France
Vanilline	99 %	Merck	Fontenay-sous-Bois, France
Acétovanillone	$\geq 98\%$	Sigma-Aldrich	Saint-Quentin Fallavier, France
Syringaldéhyde	$\geq 98\%$	Sigma-Aldrich	Saint-Quentin Fallavier, France
Furfural	$\geq 99\%$	Merck	Fontenay-sous-Bois, France
5-méthylfurfural	$\geq 99\%$	Sigma-Aldrich	Saint-Quentin Fallavier, France
Tabanone	78%	Symrise AG	Holzminden, Allemagne
<i>Mélange énantiomérique :</i>			
mégastigma-4,6Z,8E-trièn-3-one (11 %)			
mégastigma-4,7E,9- trièn-3-one (32 %)			
mégastigma-4,6Z,8Z- trièn-3-one (35 %)			
mégastigma-4,6E,8E- trièn-3-one (4 %)			
mégastigma-4,6E,8Z- trièn-3-one (18 %)			
1-dodécanol (EI 1)	98 %	Alfa Aesar	Bischheim, France
2-dodécanol (EI 2)	98 %	Acros Organic	Geel, Belgique

<sup>a</sup> (EI 1) et (EI 2) indiquent les étalons internes utilisés

**Tableau 11-2.** Composés de référence pour le dosage **des hétérocycles aromatiques**

Composé chimique <sup>a</sup>	Pureté	Fournisseur	Localité
Thiazole	≥ 99 %	Sigma-Aldrich	Saint-Quentin Fallavier, France
2-méthylthiazole	≥ 99 %	Sigma-Aldrich	Saint-Quentin Fallavier, France
4-méthylthiazole	≥ 99 %	Sigma-Aldrich	Saint-Quentin Fallavier, France
2-éthylthiazole	≥ 98 %	Sigma-Aldrich	Saint-Quentin Fallavier, France
2-acétylthiazole	≥ 99 %	Sigma-Aldrich	Saint-Quentin Fallavier, France
2-acétylfurane	≥ 98 %	Sigma-Aldrich	Saint-Quentin Fallavier, France
3-acétyl-2,5-diméthylfurane	≥ 98 %	Sigma-Aldrich	Saint-Quentin Fallavier, France
2-acétylthiophène	≥ 98 %	Sigma-Aldrich	Saint-Quentin Fallavier, France
3-acétylthiophène	≥ 98 %	Sigma-Aldrich	Saint-Quentin Fallavier, France
2,3-diméthylthiophène	≥ 97 %	Acros organics	Geel, Belgique
2,5-diméthylthiophène	≥ 98 %	Alfa Aesar	Bischheim, France
2-acétylpyrazine	≥ 97 %	Acros organics	Geel, Belgique
2-méthylpyrazine	≥ 99 %	Sigma-Aldrich	Saint-Quentin Fallavier, France
2-éthylpyrazine	≥ 98 %	Sigma-Aldrich	Saint-Quentin Fallavier, France
2,6-diméthylpyrazine	≥ 98 %	Sigma-Aldrich	Saint-Quentin Fallavier, France
2,3-diéthylpyrazine	≥ 98 %	Sigma-Aldrich	Saint-Quentin Fallavier, France
2-éthyl-3-méthylpyrazine	≥ 99 %	Sigma-Aldrich	Saint-Quentin Fallavier, France
2-acétyl-3-méthylpyrazine	≥ 98 %	Acros organics	Geel, Belgique
2,3,5-triméthylpyrazine	≥ 99 %	Sigma-Aldrich	Saint-Quentin Fallavier, France
2,3,5,6-tétraméthylpyrazine	≥ 98 %	Sigma-Aldrich	Saint-Quentin Fallavier, France
2,4,5-triméthylloxazole	≥ 95 %	Sigma-Aldrich	Saint-Quentin Fallavier, France
2-méthylpyrazine-d <sub>6</sub> (EI) <sup>a</sup>	≥ 99 %	CDN Isotopes	Quebec, Canada

<sup>a</sup> (EI) indique l'étalon interne utilisé

**Tableau 11-3.** Composés de référence pour le dosage des terpènes et C13-norisoprénoïdes

Composé chimique <sup>a</sup>	Pureté	Fournisseur	Localité
$\alpha$ -terpinéol	$\geq 88 \%$	Sigma-Aldrich	Saint-Quentin Fallavier, France
Linalol	$\geq 97 \%$	Sigma-Aldrich	Saint-Quentin Fallavier, France
1,8 cinéole	$\geq 99 \%$	Sigma-Aldrich	Saint-Quentin Fallavier, France
1,4-cinéole	$\geq 98 \%$	Sigma-Aldrich	Saint-Quentin Fallavier, France
$\gamma$ -terpinène	$\geq 97 \%$	Sigma-Aldrich	Saint-Quentin Fallavier, France
$\alpha$ -terpinène	$\geq 90 \%$	Alfa Aesar	Castell Hill, NSW, Australie
Terpinolène	$\geq 85 \%$	Sigma-Aldrich	Saint-Quentin Fallavier, France
4-terpinéol	95 %	Sigma-Aldrich	Saint-Quentin Fallavier, France
Vitispirane (isomères I et II)	95 % <sup>1</sup>	Offert par l'Université de Geisenheim	Geisenheim, Allemagne
$\beta$ -damascénone	$\geq 90 \%$	Sigma-Aldrich	Saint-Quentin Fallavier, France
$\beta$ -ionone	$\geq 97 \%$	Sigma-Aldrich	Saint-Quentin Fallavier, France
2-octanol (EI) <sup>a</sup>	$\geq 98 \%$	Sigma-Aldrich	Saint-Quentin Fallavier, France

<sup>a</sup> EI indique l'étalon interne utilisé

<sup>1</sup> pureté déterminée par le ratio de l'aire du composé sur la somme des aires des pics présents dans le produit de référence

**Tableau 11-4.** Composés de référence pour le dosage du sulfure de diméthyle et des thiols volatils

Composé chimique <sup>a</sup>	Pureté	Fournisseur	Localité
Sulfure de diméthyle (DMS)	$\geq 99 \%$	Sigma-Aldrich	Saint-Quentin Fallavier, France
4-méthyl-4-sulfanylpentan-2-one (4MSP)	$\geq 98 \%$	Interchim	Montluçon, France
3-sulfanylhexanol (3SH)	$\geq 98 \%$	Sigma-Aldrich	Saint-Quentin Fallavier, France
Acétate de 3-sulfanylhexanol (A3SH)	$\geq 98 \%$	Interchim	Montluçon, France
2-furanméthanethiol (2FMT)	$> 98 \%$	Sigma-Aldrich	Saint-Quentin Fallavier, France
Benzèneméthanethiol (BMT)	$\geq 99 \%$	Sigma-Aldrich	Saint-Quentin Fallavier, France
2-méthyl-3-furanthiol (2M3F)	$\geq 98 \%$	Sigma-Aldrich	Saint-Quentin Fallavier, France
2-sulfanylpropionate d'éthyle (E2SP)	$\geq 98 \%$	Lancaster	Lancaster, Bismarck, France
3-sulfanylpropionate d'éthyle (E3SP)	$\geq 99 \%$	Sigma-Aldrich	Saint-Quentin Fallavier, France
Thiophène (EI 1) <sup>a</sup>	$\geq 99 \%$	Sigma-Aldrich	Saint-Quentin Fallavier, France
3-méthoxyméthylbutanethiol (3MMB, EI 2) <sup>a</sup>	$\geq 97 \%$	Oxford Chemicals	Hartlepool, Royaume-Uni
6-sulfanylhexanol (6SH, EI 3) <sup>a</sup>	$\geq 97 \%$	Sigma-Aldrich	Saint-Quentin Fallavier, France

<sup>a</sup> EI indique l'étalon interne utilisé

Du fait de la grande instabilité du 2M3FT, déjà reportée précédemment par de nombreux auteurs (Blanchard, 2000 ; Tominaga & Dubourdieu, 2006 ; Mateo-Vivaracho *et al.*, 2010) nous avons finalement renoncé à le quantifier.



## **2.4 Méthodes de quantification GC-MS**

### **2.4.1 Quantification des composés aromatiques issus du bois de chêne**

Les composés volatils issus du bois de chêne (pour la tabanone, voir Partie III – Chapitre 1, paragraphe 2.4.2, page 95) ont été quantifiés par la méthode développée par Barbe & Bertrand (1996) et optimisée par Bloem (2005). Les paramètres d'extraction et d'analyse sont résumés dans le Tableau 12.

#### *2.4.1.1 Extraction liquide-liquide*

Deux cents microlitres d'une solution de 1-dodécanol (400 mg/L en solution alcoolique 100 %) ont été ajoutés comme étalon interne à 50 mL d'échantillon de vin. Les composés volatils ont successivement été extraits par 4, 2, et 2 mL de dichlorométhane dans une fiole de 100 mL. Chaque extraction s'est faite sous agitation magnétique à 700 tr/min pendant 5 minutes. Les phases organiques ont été recueillies, rassemblées et séchées avec du sulfate de sodium anhydre ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). L'extrait organique obtenu a enfin été concentré sous flux d'azote inerte jusqu'à un volume final de 250  $\mu\text{L}$ .

#### *2.4.1.2 Analyse GC-MS*

Le chromatographe utilisé était un Perkin-Elmer AutoSystem XL (Shelton, USA), couplé à un spectromètre de masse Perkin-Elmer Turbomass Gold fonctionnant en impact électronique. Les conditions de séparation et de détection sont présentées dans le Tableau 12. La détection des composés s'est faite en mode SIM. Les ions utilisés pour la détection et la quantification ainsi que les paramètres de la calibration sont présentés en Annexe 6.

**Tableau 12.** Conditions d'extraction et d'analyse pour le dosage des composés aromatiques issus du bois de chêne

Appareil : Perkin-Elmer AutoSystem XL		
Extraction liquide-liquide		Extraction au dichlorométhane (x3) puis concentration de l'extrait organique jusqu'à 250 µL
	Injection	Volume : 2 µL ; Température injecteur : 250 °C ; injecteur en mode split/splitless (30 s)
GC-MS	Colonne chromatographique	BP20, Agilent, 60 m, 0,25 mm (d.i), 0,25 µm (e.f.)
	Programme de température	60°C pendant 1 minute puis 4°C/min jusqu'à 220°C, isotherme finale 80 min
	Pression en tête de colonne	9 psi
	Détection	Spectrométrie de masse (Perkin-Elmer Turbomass Gold i) ; impact électronique (70 eV) ; température de la source: 180°C ; mode d'acquisition : SIM

#### 2.4.2 Quantification de la tabanone

La méthode SPME-GC-MS utilisée pour la quantification des isomères de la tabanone est celle développée par Slaghenaufi *et al.* (2014). Les paramètres d'extraction et d'analyse sont résumés dans le Tableau 13.

##### 2.4.2.1 Extraction HS-SPME

Dix microlitres de la solution d'étalon interne (2-dodecanol, 400 mg/L en solution alcoolique 100%) sont ajoutés à 10 mL de vin dont le pH a été ajusté à 7 avec une solution de soude (5 M). Le mélange a été homogénéisé, puis un prélèvement de 5 mL est placé dans un flacon pour SPME préalablement rempli avec 3 g de NaCl et auxquels ont été ajoutés 5 mL d'eau ultra-pure (MilliQ, Millipore, Saint-Quentin en Yvelines, France). Le flacon a été serti avec une capsule métallique recouverte d'un septum en caoutchouc téfloné, puis agité quelques secondes au vortex.

Les conditions d'extraction sont détaillées dans le Tableau 13.

##### 2.4.2.2 Analyse GC-MS

Le chromatographe utilisé était un HP 5890 (Agilent Technologies), équipé d'un passeur d'échantillon automatique Gerstel MPS2 et couplé à un spectromètre de masse quadripolaire HP 5972 équipé d'une source fonctionnant en impact électronique et d'un analyseur quadripole. Les conditions de séparation et de détection sont présentées dans le Tableau 13. La détection et la

quantification des composés ont été réalisées en mode SIM. Les ions utilisés ainsi que les paramètres de la calibration sont présentés en Annexe 6.

**Tableau 13.** Conditions d'extraction et d'analyse pour le dosage de la tabanone

Appareil : HP 5890 (Agilent Technologies)	
HS-SPME	Adsorption
	Fibre utilisée DVB/PDMS d'épaisseur de film 65 $\mu$ M, longueur 1 cm Adsorption à 40 °C pendant 60 min avec une vitesse d'agitation de 250 tr/min
GC-MS	Désorption et injection
	Température injecteur : 250 °C Désorption pendant 15 minutes ; injecteur en mode split-splitless (60 s)
	Colonne chromatographique
	BP21, SGE, 30 m, 0,32 mm (d.i), 0,25 $\mu$ m (e.f.)
GC-MS	Programme de température
	60°C pendant 1 minute puis 3°C/min jusqu'à 220° isotherme finale 30 minutes
GC-MS	Pression en tête de colonne
	8 psi
GC-MS	Détection
	Spectrométrie de masse (5972) ; impact électronique (70 eV) ; température : 280 °C ; mode d'acquisition : SIM

### 2.4.3 Analyse des hétérocycles aromatiques

La méthode HS-SPME-GC-MS utilisée pour la quantification des hétérocycles est celle développée par Burin *et al.* (2013).

#### 2.4.3.1 Extraction HS-SPME

Dix millilitres de vin, dont le pH a été ajusté à 5,5 avec une solution de soude (NaOH, 5 M) ont été placés dans un flacon SPME préalablement rempli avec 3 g de NaCl. Un volume de 10  $\mu$ L de la solution d'étalon interne (2-méthylpyrazine-d<sub>6</sub>, 700 mg/L en solution hydroalcoolique 50 % (v/v)) a été ajouté. Le flacon a été serti avec une capsule métallique recouverte d'un septum en caoutchouc téfloné, puis homogénéisé quelques secondes au vortex. Les conditions d'extraction sont détaillées dans le Tableau 14.

#### 2.4.3.2 Analyse GC-MS

Le chromatographe utilisé était un HP 6890 (Agilent Technologies), équipé d'un passeur d'échantillon automatique Gerstel MPS2 et couplé à un spectromètre de masse HP 5973i équipé d'une source fonctionnant en impact électronique et d'un analyseur quadripole. Les conditions de séparation et de détection sont présentées dans le Tableau 14. La détection et la quantification des composés ont été réalisées en modes SIM et SCAN (balayage d'une plage de  $m/z$  comprise entre

40 et 250 uma). Les ions utilisés ainsi que les paramètres de la calibration sont donnés en Annexe 7.

**Tableau 14.** Conditions d'extraction et d'analyse pour le dosage des hétérocycles aromatiques

Appareil : HP 6890N (Agilent Technologies)		
HS-SPME	Adsorption	Fibre utilisée CAR/PDMS d'épaisseur de film 85 µm, longueur 1 cm Adsorption à 40 °C pendant 40 minutes avec une vitesse d'agitation de 250 tr/min
	Désorption et injection	Température injecteur : 250 °C Désorption pendant 5 minutes ; injecteur en mode split-splitless (60 s)
GC-MS	Colonne chromatographique	HP5, Agilent, 30 m, 0,25 mm (d.i), 0,25 µm (e.f.)
	Programme de température	40 °C pendant 4 minutes puis 2 °C/min jusqu'à 160 °C (1 min) puis 5 °C/min jusqu'à 220 °C, isotherme finale 5 minutes
	Pression en tête de colonne	7 psi
	Détection	Spectrométrie de masse (5973i) ; impact électronique (70 eV) ; température de la source: 280 °C ; mode d'acquisition : SIM/SCAN

#### 2.4.4 Analyse des terpènes et C13-norisoprénoïdes

La méthode utilisée est celle proposée par Antalick *et al.* (2015a).

##### 2.4.4.1 *Extraction HS-SPME*

Cinq millilitres de vin sont placés dans un flacon SPME préalablement rempli avec 3 g de NaCl et auxquels ont été ajoutés 5 mL d'eau ultra-pure (MilliQ, Millipore, Saint-Quentin en Yvelines, France). Vingt microlitres de la solution d'étalon interne (2-octanol, 5 mg/L en solution alcoolique 100 %) ont été ajoutés. Le flacon a été serti avec une capsule métallique recouverte d'un septum en caoutchouc téfloné, puis agité quelques secondes au vortex. Les conditions d'extraction sont détaillées dans le Tableau 15.

##### 2.4.4.2 *Analyse GC-MS*

Le chromatographe utilisé était un HP 7890A (Agilent Technologies) équipé d'un passeur d'échantillon automatique Gerstel MPS2 et couplé à un spectromètre de masse HP 5975c équipé d'une source fonctionnant en impact électronique et d'un analyseur quadripole. Les conditions de séparation et de détection sont présentées dans le Tableau 15. La détection et la quantification des

composés ont été réalisées en mode SIM. Les ions utilisés ainsi que les paramètres de la calibration sont présentés en Annexe 8.

**Tableau 15.** Conditions d'extraction et d'analyse pour le dosage des terpènes et C13-norisoprénoïdes

<b>Appareil : HP 7890A (Agilent Technologies)</b>		
<b>HS-SPME</b>	Adsorption	Fibre utilisée DVB/CAR/PDMS d'épaisseur de film 50/30 µm, longueur 1 cm Adsorption à 40 °C pendant 30 minutes avec une vitesse d'agitation de 500 tr/min
	Désorption et injection	Température injecteur : 250 °C Désorption pendant 1 minute ; injecteur en mode split-splitless (60 s)
<b>GC-MS</b>	Colonne chromatographique	BP21, SGE, 30 m, 0,32 mm (d.i), 0,25 µm (e.f.)
	Programme de température	40 °C pendant 5 minutes puis 3 °C/min jusqu'à 120 °C (1 min) puis 12 °C/min jusqu'à 220 °C, isotherme finale 15 minutes
	Pression en tête de colonne	7 psi
	Détection	Spectrométrie de masse (5975c) ; impact électronique (70 eV) ; température : 280 °C ; mode d'acquisition : SIM

#### 2.4.5 Analyse du sulfure de diméthyle (DMS)

Le protocole est adapté de celui proposé par Fedrizzi *et al.* (2007b).

##### 2.4.5.1 *Extraction HS-SPME*

Dix millilitres de vin ont été placés dans un flacon SPME préalablement rempli avec 3 g de NaCl. Un volume de 10 µL de la solution d'étalon interne (thiophène, 330 mg/L en solution hydroalcoolique 50 %) a été ajouté. Le flacon a été serti avec une capsule métallique recouverte d'un septum en caoutchouc téfloné, puis homogénéisé quelques secondes au vortex.

Les conditions d'extraction sont détaillées dans le Tableau 16.

##### 2.4.5.2 *Analyse GC-MS*

Le chromatographe utilisé était un HP 5890 (Agilent Technologies), équipé d'un passeur d'échantillon automatique Gerstel MPS2 et couplé à un spectromètre de masse quadripolaire HP 5972 équipé d'une source fonctionnant en impact électronique et d'un analyseur quadripole. Les conditions de séparation et de détection sont présentées dans le Tableau 16. La détection et la quantification du DMS ont été réalisées en mode SIM. Les ions utilisés ainsi que les paramètres de la calibration sont présentés en Annexe 9.

**Tableau 16.** Conditions d'extraction et d'analyse pour le dosage du DMS

<b>Appareil : HP 5890 (Agilent Technologies)</b>		
<b>HS-SPME</b>	Adsorption	Fibre utilisée DVB/CAR/PDMS d'épaisseur de film 30 µM, longueur 2 cm Adsorption à 35 °C pendant 30 minutes avec une vitesse d'agitation de 500 tr/min
	Désorption et injection	Température injecteur : 250 °C Désorption pendant 5 minutes, injecteur en mode split-splitless (60 s)
<b>GC-MS</b>	Colonne chromatographique	BP21, SGE, 30 m, 0,32 mm (d.i), 0,25 µm (e.f.)
	Programme de température	32 °C pendant 1 minute puis 1 °C/min jusqu'à 40°C (1 min) puis 10 °C/min jusqu'à 220 °C, isotherme finale 15 minutes
	Pression en tête de colonne	7 psi
	Détection	Spectrométrie de masse (5972) ; impact électronique (70 eV) ; température : 280 °C ; mode d'acquisition : SIM

#### **2.4.6**     Analyse des thiols volatils

La méthode utilisée pour extraire sélectivement les thiols volatils est celle décrite par Tominaga & Dubourdieu (2006).

##### *2.4.6.1     Extraction spécifique des thiols volatils*

Sept millilitres et demi d'une solution d'acide *p*-hydroxymercuribenzoate de sodium (*p*-HMB) (2 mM), préparée dans un tampon Trizma base® [2-amino-2-(hydroxyméthyl)-1,3-propanediol] ont été ajoutés à un volume de 50 mL de vin, contenant 50 nmoles des étalons internes ([1-méthoxy-3-méthyl-3-butanethiol] (3MMB) et 6-sulfanylhéxanol (6SH)). Le pH a été ajusté à 7 avec une solution de soude (NaOH, 10 M) et la complexation des thiols volatils avec le *p*-HMB se réalise sous agitation magnétique à 600 tr/min pendant 10 minutes.

Les adduits *p*-HMB /thiols ont été fixés sur la résine échangeuse d'anions Dowex 1X2, réactivée à l'acide chlorhydrique (0,1 M), en faisant percoler le vin contenant le *p*-HMB à un débit d'environ 2 mL/min. La colonne a ensuite été lavée par 50 mL d'une solution tampon d'acétate de sodium (0,1 M à pH 7).

Les thiols volatils ont été libérés par 50 mL d'une solution de cystéine (0,1 M à pH 7). Cinq cents microlitres d'acétate d'éthyle sont ensuite additionnés à l'éluat récupéré. Celui-ci a été extrait à deux reprises par du dichlorométhane (4 mL puis 3 mL) pendant 5 minutes à 500 tr/min dans une fiole de 100 mL. Enfin les deux phases organiques ont été recueillies, rassemblées et séchées avec

du sulfate de sodium anhydre ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) puis concentrées sous flux d'azote inerte, jusqu'à un volume final de 50  $\mu\text{L}$ .

#### 2.4.6.2 Analyse GC-MS

Les extraits organiques obtenus ont été analysés dans les 12 h suivant l'extraction.

Le chromatographe utilisé était un HP 6890 (Agilent Technologies) couplé à un spectromètre de masse 5975b équipé d'une source fonctionnant en impact électronique et d'un analyseur quadripole. Les conditions de séparation et de détection sont présentées dans le Tableau 17. La détection et la quantification des thiols volatils ont été réalisées en mode SIM. Les ions utilisés ainsi que les paramètres de la calibration sont présentés en Annexe 9.

**Tableau 17.** Conditions d'extraction et d'analyse pour le dosage des thiols volatils

Appareil : HP 6890 (Agilent Technologies)		
Extraction spécifique		Complexation des thiols volatils avec le <i>p</i> -HMB Extraction au dichlorométhane (x2) puis concentration de l'extrait organique jusqu'à 50 $\mu\text{L}$
	Injection	Volume : 2 $\mu\text{L}$ ; Température injecteur : 230 °C ; injecteur en mode split-splitless (60 s)
GC-MS	Colonne chromatographique	Optima-Wax, Agilent, 60 m, 0,25 mm (d.i), 0,25 $\mu\text{m}$ (e.f.)
	Programme de température	45°C pendant 3 minutes puis 5°C/min jusqu'à 212°C puis 20°C/min jusqu'à 255°C, isotherme finale 10 minutes
	Pression en tête de colonne	19 psi
	Détection	Spectrométrie de masse (5975b) ; impact électronique (70 eV) ; température : 250 °C ; mode d'acquisition : SIM

## 2.5 Analyses statistiques

Les résultats des dosages pour les trois groupes de vins relatifs à la typicité du bouquet de vieillissement (bon exemples, mauvais exemples et exemples intermédiaires) ont été soumis à une analyse de variance (ANOVA). Les conditions d'application de l'ANOVA ont été vérifiées sous le logiciel R : homogénéité des variances (test de Levene) et normalité de résidus (test de Shapiro-Wilk). Si les conditions de l'ANOVA n'étaient pas respectées, un test non-paramétrique de Mann-Whitney (comparaison par paires) ou de Kruskal-Wallis (comparaison multiples par paire suivant la procédure de Steel-Dwass-Crichlow-Fligner) était alors effectué ( $p\text{-value} < 0,05$ ). Afin d'évaluer le degré de corrélation entre les concentrations des composés étudiés et, d'une part, (i) la note

moyenne de typicité du bouquet de vieillissement et d'autre part (ii) les intensités moyennes des descripteurs étudiés, un test de Pearson a été réalisé à un niveau de significativité de 0,05.

Compte-tenu du grand nombre de variables indépendantes et de la possible colinéarité entre elles, la méthode qui nous a semblé la plus appropriée pour mettre en évidence les liens éventuels entre les variables chimiques, la note de typicité et l'âge du vin était la régression PLS (Partial Least Square), recommandée par Piggott (1990) et Tenehaus *et al.* (2005). La matrice des données (X) comprenait les résultats de concentrations des différents composés chimiques étudiés. La deuxième matrice (Y) correspondait à l'âge et à la note moyenne de typicité des différents vins étudiés.

L'ensemble du retraitement statistique a été effectué à l'aide du logiciel XLSTAT 2015, version 17.1 (Addinsoft, Paris, France).

### 3. RESULTATS-DISCUSSIONS

#### 3.1 Contribution des composés aromatiques étudiés à la typicité du bouquet de vieillissement

Les concentrations des différents composés aromatiques quantifiés, regroupés par familles chimiques, sont présentées dans les Tableaux 18-1 à 18-4. Les résultats détaillés pour chaque vin sont présentés en Annexe 10.

Afin d'évaluer leurs contributions dans la typicité du bouquet de vieillissement, les teneurs obtenues ont été comparées en fonction des trois groupes de vins précédemment établis sur la base de leur note de typicité ( $p$ -value = 0,0014) suite à l'étude sensorielle (Partie II - Chapitre 2).

##### 3.1.1 Composés aromatiques issus du bois de chêne

Les concentrations obtenues pour les composés volatils aromatiques provenant du bois de chêne sont présentées dans le Tableau 18-1. L'isomère de position mégastigma-4,7*E*,9-trien-3-one de la tabanone (appelé par la suite isomère 2), a été étudié séparément des autres isomères, car il s'agit du seul isomère issu du bois, les autres isomères pouvant provenir à la fois du bois de chêne et du raisin (Slaghenaufi, 2012). De manière générale, les teneurs obtenues dans notre étude sont en accord avec celles mesurées dans les vins rouges et répertoriées dans la littérature (Fernández de



Simón *et al.*, 2003 ; Guth & Sies, 2002 ; Cullere *et al.*, 2004 ; Ortega-Heras *et al.*, 2006 ; Cadahía *et al.* 2009 ; Slaghenauhi *et al.*, 2014).

Dans le cas de l'isomère *cis* de l'oak lactone, les valeurs mesurées excèdent en général le seuil de détection olfactif de 67 µg/L déterminé dans les vins rouges (Chatonnet, 1991). Nos résultats montrent aussi que les concentrations de l'eugénol, du guaïacol et de la vanilline ainsi que celles des aldéhydes furaniques sont en deçà de leurs seuils de détection rapporté dans les vins rouges (Boidron *et al.*, 1988). Il a toutefois été rapporté qu'après leur extraction du bois, une décroissance des aldéhydes phénoliques et furaniques était observée, probablement liée à leur réduction en alcool et à leur transformation en éther éthylique correspondant, ce type de réaction pouvant se poursuivre pendant la période de vieillissement en bouteille (Perez-Prieto *et al.*, 2003). Par ailleurs, si certaines caractéristiques aromatiques du « boisé » portées par ces composés, signe d'une qualité recherchée, peuvent se retrouver dans les 24 vins étudiés, les concentrations de ces molécules se sont avérées équivalentes dans les trois groupes de vins classés selon leur appartenance à la typicité du bouquet de vieillissement. Ces résultats ne permettent donc pas de mettre en évidence leur rôle discriminant entre bons et mauvais exemples de cette typicité.

### 3.1.2 Hétérocycles aromatiques de Maillard

Les concentrations obtenues pour les hétérocycles aromatiques issus de la réaction de Maillard sont présentés dans le tableau 18-2. Ces teneurs sont cohérentes avec celles identifiées précédemment dans les vins rouges (Marchand *et al.*, 2000 ; Keim *et al.*, 2002 ; Burin *et al.*, 2013).

Néanmoins, dans tous les vins étudiés, leurs concentrations restent inférieures à leur seuil de détection déterminé par Marchand *et al.* (2000) (Partie I - Chapitre 1, Tableau 2, page 38) ce qui tendrait à montrer que la contribution de ces composés dans les notes « toastée » et « grillée » de ces vins n'est pas directe. Par ailleurs, aucune différence significative dans les teneurs de ces composés entre les bons et mauvais exemples du bouquet de vieillissement n'a pu être observée.

**Tableau 18-1.** Gamme de concentrations et concentration moyenne  $\pm$  écart-type ( $\mu\text{g/L}$ ) des composés volatils du bois de chêne dans les 24 vins rouges de Bordeaux analysés et classés suivant leur appartenance à la typicité du bouquet de vieillissement

	Bons exemples <i>n=10</i>		Exemples intermédiaires <i>n=9</i>		Mauvais exemples <i>n=5</i>		p-value
	Gamme	Moyenne $\pm$ Ecart-type	Gamme	Moyenne $\pm$ Ecart-type	Gamme	Moyenne $\pm$ Ecart-type	
<i>cis</i> oak-lactone	50-160	82 $\pm$ 27	30-110	67 $\pm$ 23	43-117	80 $\pm$ 31	ns
<i>trans</i> oak-lactone	48-84	65 $\pm$ 9	30-68	51 $\pm$ 12	33-105	51 $\pm$ 12	ns
Eugénol	7-15	10 $\pm$ 2	4-14	9 $\pm$ 3	5-15	10 $\pm$ 4	ns
Guaïacol	6-18	10 $\pm$ 3	5-15	9 $\pm$ 3	8-18	13 $\pm$ 4	ns
Vanilline	8-29	18 $\pm$ 5	11-24	17 $\pm$ 4	10-32	19 $\pm$ 7	ns
Acétovanillone	19-34	24 $\pm$ 4	10-25	19 $\pm$ 5	14-38	24 $\pm$ 8	ns
Syringaldéhyde	6-17	10 $\pm$ 4	2-21	9 $\pm$ 5	4-25	11 $\pm$ 7	ns
Furfural	40-202	110 $\pm$ 49	13-166	86 $\pm$ 49	8-154	89 $\pm$ 46	ns
5-méthylfurfural	2-4	3 $\pm$ 1	0-5	3 $\pm$ 2	3-4	3 $\pm$ 1	ns
Tabanone ( <i>Isomère 2</i> )	0,2-0,7	0,4 $\pm$ 0,1	0,1-1,1	0,4 $\pm$ 0,3	0,1-0,4	0,2 $\pm$ 0,1	ns
$\Sigma$ Tabanone <sup>a</sup>	3-10	6 $\pm$ 2	3-9	6 $\pm$ 2	3-11	6 $\pm$ 4	ns

<sup>a</sup> les concentrations coorespondent à la somme des concentrations des isomères 1, 3, 4 et 5

ns : non significatif

**Tableau 18-2.** Gamme de concentrations et concentration moyenne  $\pm$  écart-type ( $\mu\text{g/L}$ ) des hétérocycles aromatiques\* dans les 24 vins rouges de Bordeaux analysés et classés suivant leur appartenance à la typicité du bouquet de vieillissement.

	Bons exemples <i>n=10</i>		Exemples intermédiaires <i>n=9</i>		Mauvais exemples <i>n=5</i>		
	Gamme	Moyenne $\pm$ Ecart-type	Gamme	Moyenne $\pm$ Ecart-type	Gamme	Moyenne $\pm$ Ecart-type	p-value
Thiazole	9-14	12 $\pm$ 1	9-13	11 $\pm$ 1	10-12	11 $\pm$ 1	ns
4-méthylthiazole	0-0,3	0,1 $\pm$ 0,1	0-3,1	0,4 $\pm$ 0,9	0-0,1	0,1 $\pm$ 0,1	ns
2-éthylthiazole	0,2-0,5	0,3 $\pm$ 0,1	0,3-0,6	0,3 $\pm$ 0,1	0,2-0,5	0,3 $\pm$ 0,1	ns
2-acétylthiazole	0-0,3	0,2 $\pm$ 0,1	0,2-0,6	0,5 $\pm$ 0,1	0-0,2	0,2 $\pm$ 0,1	ns
2-acétylfurane	25-76	50 $\pm$ 12	18-74	46 $\pm$ 20	22-50	41 $\pm$ 10	ns
3-acétyl-2,5-diméthylfurane	0,1-0,2	0,1 $\pm$ 0,1	0,1-0,2	0,1 $\pm$ 0,1	0,1-0,3	0,2 $\pm$ 0,1	ns
2-acétylthiophène	0,5-1,5	1,0 $\pm$ 0,3	0,5-2,2	1,3 $\pm$ 0,5	0,7-1,4	1,0 $\pm$ 0,2	ns
3-acétylthiophène	0,1-0,2	0,1 $\pm$ 0,1	0,1-1,1	0,2 $\pm$ 0,3	0-0,2	0,1 $\pm$ 0,1	ns
2-acétylpyrazine	0-3	0,8 $\pm$ 0,7	0-4	2 $\pm$ 1	0-0,5	0,2 $\pm$ 0,1	ns
2-éthylpyrazine	0-0,2	0,1 $\pm$ 0,1	0-0,1	0,1 $\pm$ 0,1	0-0,1	0,1 $\pm$ 0,1	ns
2,6-diméthylpyrazine	0,2-0,8	0,5 $\pm$ 0,1	0,2-8,7	1,4 $\pm$ 0,6	0,3-0,8	0,5 $\pm$ 0,2	ns
2,3-diéthylpyrazine	0,1-0,5	0,2 $\pm$ 0,1	0,2-0,5	0,4 $\pm$ 0,1	0,2-0,7	0,4 $\pm$ 0,2	ns
2-acétyl-3-méthylpyrazine	0,6-4,4	2,3 $\pm$ 1,1	0,8-6,6	3,3 $\pm$ 2,1	0,7-4,1	2,0 $\pm$ 1,4	ns
2,3,5,6-tétraméthylpyrazine	0-2,5	1,5 $\pm$ 0,5	0,8-1,7	1,3 $\pm$ 0,3	0,7-1,7	1,2 $\pm$ 0,3	ns
2,4,5-triméthylloxazole	0-0,3	0,2 $\pm$ 0,1	0-0,1	0,1 $\pm$ 0,1	0-0,1	0,1 $\pm$ 0,1	ns

ns : non significatif

\* Les hétérocycles 2-méthylthiazole, 2,3-diméthylthiophène, 2,5-diméthylthiophène, 2-méthylpyrazine, 2-éthyl-3-méthylpyrazine et 2,3,5-triméthylpyrazine n'ayant pas été détectés dans les vins étudiés, ils n'ont pas été inclus dans le tableau de résultats

**Tableau 18-3.** Gamme de concentrations et concentration moyenne  $\pm$  écart-type des terpènes et C13-norisoprénoïdes dans les 24 vins rouges de Bordeaux analysés et classés suivant leur appartenance à la typicité du bouquet de vieillissement

	Bons exemples <i>n=10</i>		Exemples intermédiaires <i>n=9</i>		Mauvais exemples <i>n=5</i>		
	Gamme	Moyenne $\pm$ Ecart-type	Gamme	Moyenne $\pm$ Ecart-type	Gamme	Moyenne $\pm$ Ecart-type	p-value
$\alpha$ -terpinéol <sup>a</sup>	8-21	13 $\pm$ 4	0-23	12 $\pm$ 6	8-14	10 $\pm$ 3	ns
Linalol <sup>b</sup>	4-42	17 $\pm$ 9	4-36	431 $\pm$ 101	8-26	14 $\pm$ 6	ns
1,8-cinéole <sup>b</sup>	54-127	80 $\pm$ 19	55-291	145 $\pm$ 44	51-243	107 $\pm$ 68	ns
1,4-cinéole <sup>b</sup>	15-56	400 $\pm$ 118	152-485	300 $\pm$ 10	74-522	261 $\pm$ 16	ns
4-terpinéol <sup>b</sup>	20-56	33 $\pm$ 11	11-114	38 $\pm$ 29	10-32	21 $\pm$ 8	ns
$\gamma$ -terpinène <sup>b</sup>	1-15	7 $\pm$ 2	0-8	5 $\pm$ 2	1-8	6 $\pm$ 2	ns
$\alpha$ -terpinène <sup>b</sup>	0-2	2 $\pm$ 1	0-2	1 $\pm$ 0,2	1-18	5 $\pm$ 2	ns
Terpinolène <sup>b</sup>	1-14	11 $\pm$ 3	1-13	5 $\pm$ 3	1-14	10 $\pm$ 4	ns
Vitispirane <sup>a</sup> (isomères I et II)	3-8	5 $\pm$ 2	4-6	5 $\pm$ 1	3-7	6 $\pm$ 2	ns
$\beta$ -damascénone <sup>b</sup>	426-99	660 $\pm$ 154	447-798	593 $\pm$ 125	435-629	536 $\pm$ 81	ns
$\beta$ -ionone <sup>b</sup>	3-23	10 $\pm$ 4	4-29	12 $\pm$ 8	4-18	9 $\pm$ 5	ns

<sup>a</sup> concentrations en  $\mu\text{g/L}$  ; <sup>b</sup> concentrations en  $\text{ng/L}$   
ns : non significatif

### 3.1.3 Terpènes et C13-norisoprénoides

Les concentrations mesurées pour les terpènes et C13-norisoprénoides sont présentées dans le Tableau 18-3. Pour les terpènes, alors que les valeurs mesurées pour l'  $\alpha$ -terpinéol sont en accord avec les données publiées (Tamborra & Esti, 2010), les teneurs observées pour le 4-terpinéol, le linalol, le 1-8-cinéole sont de l'ordre du ng/L et donc plus faibles que celles publiées (Guth & Sies, 2002 ; Yong-Sheng & Hua, 2009 ; Capone *et al.*, 2011). Les valeurs mesurées ici peuvent s'expliquer par le réarrangement de certains de ces terpénols en  $\alpha$ -terpinéol, au cours du temps et au pH du vin, dans les vins analysés (Symington *et al.*, 2011).

En ce qui concerne les trois composés C13-norisoprénoides quantifiés, leurs concentrations mesurées sont en accord avec les données publiées (Kotseridis *et al.*, 1999 ; Guth & Sies, 2002 ; Eggers *et al.*, 2006). Dans le cas de la  $\beta$ -damascénone, la variabilité de son seuil de détection dans les vins rouges a été montrée ainsi que son impact indirect sur l'arôme de ces vins, en particulier comme exhausteur de fruité (Pineau *et al.*, 2007). Les concentrations mesurées pour le vitispirane sont en accord avec les teneurs obtenues par Eggers *et al.* (2006). Elles sont significativement inférieures au seuil de détection de 800  $\mu\text{g/L}$  rapporté pour ce composé dans le vin par Simpson & Miller (1983). Néanmoins, si les concentrations mesurées pour les monoterpènes et C13-norisoprénoides sont en large accord avec les données publiées et si leur contribution au potentiel aromatique des 24 vins étudiés ne peut être exclue, aucune différence significative entre les bons et les mauvais modèles du bouquet de vieillissement n'a pu être observée dans les teneurs de ces deux classes de composés.

### 3.1.4 DMS et thiols volatils

Les concentrations obtenues pour les composés soufrés (sulfure de diméthyle et thiols volatils) sont présentés dans le Tableau 18-4.

Les teneurs en sulfure de diméthyle (DMS) varient entre 23 et 146  $\mu\text{g/L}$  pour l'ensemble des vins étudiés. Ces valeurs sont cohérentes avec celles précédemment publiées (Simpson, 1979 ; de Mora *et al.*, 1987 ; Anocibar Beloqui *et al.*, 1996 ; Dagan, 2006). De plus, il est intéressant de constater que les teneurs en DMS sont significativement supérieures dans les bons exemples du bouquet de vieillissement par rapport à celles mesurées dans les mauvais exemples et dans les exemples intermédiaires (p-value = 0,014). Il apparaît en effet que les teneurs moyennes en DMS dans les bons modèles sont deux fois supérieures à celles présentes dans les mauvais modèles (101  $\mu\text{g/L}$  et 51  $\mu\text{g/L}$  respectivement).

**Tableau 18-4.** Gamme de concentration et concentration moyenne  $\pm$  écart-type du DMS et des thiols volatils dans les 24 vins rouges de Bordeaux analysés et classés suivant leur appartenance à la typicité du bouquet de vieillissement.

	Bons exemples <i>n=10</i>		Exemples intermédiaires <i>n=9</i>		Mauvais exemples <i>n=5</i>		
	Gamme	Moyenne $\pm$ Ecart-type	Gamme	Moyenne $\pm$ Ecart-type	Gamme	Moyenne $\pm$ Ecart-type	p-value
DMS <sup>a</sup>	55-146	<b>101 <math>\pm</math> 24a</b>	31-67	<b>67 <math>\pm</math> 23b</b>	23-65	<b>51 <math>\pm</math> 18b</b>	<b>0,014 *</b>
2FMT <sup>b</sup>	57-150	<b>91 <math>\pm</math> 23a</b>	14-73	<b>51 <math>\pm</math> 12b</b>	29-71	<b>35 <math>\pm</math> 21b</b>	<b>0,019 *</b>
3SH <sup>b</sup>	313-634	<b>431 <math>\pm</math> 66a</b>	230-471	<b>342 <math>\pm</math> 83b</b>	100-259	<b>206 <math>\pm</math> 80b</b>	<b>0,030 *</b>
BMT <sup>b</sup>	2-21	9 $\pm$ 6	2-22	9 $\pm$ 3	1-13	6 $\pm$ 2	0,068
4MSP <sup>b</sup>	7-10	8 $\pm$ 1	3-8	7 $\pm$ 1	7-20	11 $\pm$ 5	ns
E2SP <sup>b</sup>	102-314	160 $\pm$ 44	83-210	142 $\pm$ 34	90-229	123 $\pm$ 16	ns
E3SP <sup>b</sup>	910-2243	1635 $\pm$ 360	1014-2693	1816 $\pm$ 400	864-1891	1449 $\pm$ 333	ns

L'acétate de 3-sulfanylhéxanol n'ayant pas été détecté dans les vins étudiés, il n'a pas été inclus dans le tableau de résultats.

<sup>a</sup> concentrations en  $\mu\text{g/L}$  ; <sup>b</sup> concentrations en  $\text{ng/L}$

ns : non significatif ; \* : différences significatives ( $p\text{-value} < 0,05$ ) entre les bons modèles de la typicité du bouquet de vieillissement et les deux autres catégorisations de vins (mauvais modèles et modèles intermédiaires). Les valeurs de concentrations données avec les lettres sont significativement différentes

D'autre part, excepté pour un vin (SJ05), les teneurs en DMS sont largement supérieures au seuil de détection identifié dans les vins rouges (27 µg/L) (Anocibar-Beloqui, 1998). Même si la notion de seuil de détection olfactif est actuellement sujet à de nombreux débats et ne rend pas compte des interactions perceptives pouvant exister dans un milieu complexe tel que le vin (Pineau *et al.*, 2009 ; Villamor & Ross, 2013 ; Robinson *et al.*, 2014), ces concentrations élevées suggèrent que le DMS contribue activement aux caractéristiques aromatiques et à la complexité du bouquet de vieillissement (du Plessis, 1974 ; Marais, 1979 ; Spedding & Raut, 1982 ; Anocibar-Beloqui, 1998). Nos résultats sont à rapprocher de ceux de Segurel *et al.* (2004) montrant qu'un ajout de 100 µg/L de DMS à des vins de Syrah (donc à des teneurs semblables à celles trouvées ici dans les vins possédant un bouquet de vieillissement) augmentaient les nuances truffées et sous-bois de leur arôme. Contrairement à d'autres données rapportées (Spedding & Raut, 1982), les résultats de Segurel *et al.* (2004) soulignent que la contribution sensorielle du DMS à ce niveau de concentration est positive, ne masque pas la typicité aromatique de chaque vin et, au contraire, en amplifierait ses caractéristiques propres.

Concernant les thiols volatils, l'acétate de 3-sulfanylhexanol (A3SH) n'a pas été détecté dans les vins vieux étudiés. Ceci n'est pas surprenant car il est connu que ce composé s'hydrolyse rapidement en 3-sulfanylhexanol (3SH) au cours du vieillissement en bouteille (Dubourdieu & Tominaga, 2009).

La quantification des six autres thiols volatils dans les 24 vins analysés met en évidence que, hormis pour le 2-sulfanylpropionate d'éthyle (E2SP), les teneurs obtenues sont supérieures à leurs seuils de détection respectifs. Pour ce qui est des thiols variétaux, les teneurs en 4-méthyl-4-sulfanylpentan-2-one (4MSP) sont comprises entre 3 et 20 ng/L mais aucune différence significative n'est cependant observée entre les vins possédant un bouquet de vieillissement et ceux n'en présentant pas. *A contrario*, les teneurs moyennes en 3SH discriminent de manière significative les classes de typicité (p-value = 0,03) avec des concentrations moyennes deux fois supérieures dans les bons exemples par rapport aux mauvais exemples (431 ng/L et 206 ng/L respectivement).

Les teneurs observées pour le benzèneméthanethiol (BMT) varient pour l'ensemble des vins entre 1 et 22 ng/L et pour le 3-sulfanylpropionate d'éthyle (E3SP) entre 864 et 2693 ng/L. Aucune différence significative n'est observée pour ces deux composés entre bons et mauvais exemples du bouquet de vieillissement, même si, dans le cas du BMT, une tendance à une plus forte concentration dans les bons exemples est perceptible (p-value = 0,068). En revanche, le 2-furanemethanethiol (2FMT) discrimine significativement les bons exemples des vins

intermédiaires des mauvais exemples ( $p$ -value = 0,019) avec les plus fortes concentrations obtenues dans les vins possédant un bouquet de vieillissement (concentration moyenne : 91 ng/L) par rapport à ceux n'en possédant pas (concentration moyenne : 35 ng/L).

En conclusion, les résultats de quantification obtenus font du DMS, du 2FMT et du 3SH des composés aromatiques déterminants de la typicité du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux. Avec des teneurs significativement plus élevées dans les vins présentant un bouquet de vieillissement, ces trois marqueurs contribuent activement à l'expression sensorielle de cette typicité. En relation avec leur caractéristiques sensorielles respectives, les implications du DMS dans les descripteurs « *truffe* » et « *sous-bois* », du 2FMT dans le descripteur « *grillé* » et du 3SH dans le descripteur « *fruits frais rouges et noirs* » seront plus précisément étudiées par la suite.

### 3.2 Analyse PLS

Afin de mieux comprendre et d'évaluer la contribution des divers composés volatils étudiés dans la typicité du bouquet de vieillissement de notre sélection de vins rouges de Bordeaux, une régression PLS a été effectuée sur l'ensemble des dosages réalisés.

Cette méthode d'analyse, initialement mise au point par Wold (1985) pour des applications chimiométriques a ensuite été très employée dans le domaine des sciences humaines et sociales et de l'économétrie. Elle est actuellement très utilisée en analyse sensorielle pour mettre en perspective des données d'origine sensorielle et instrumentale (Noble & Ebeler, 2002 ; Jaffré *et al.*, 2011).

La raison principale de son succès réside dans le fait qu'elle combine de façon efficace l'analyse statistique descriptive (réduction de dimensions) et la modélisation (régression). La régression PLS permet de prédire un ensemble de variables dépendantes par un nombre important de variables indépendantes, et ceci même quand elles sont multi-colinéaires.

Elle remplace l'espace initial des (nombreuses) variables explicatives, par un espace de faible dimensionnalité, sous-entendu par un petit nombre de variables, appelées « facteurs » ou « variables latentes », qui sont construites les unes après les autres de façon interactive. Ces facteurs sont alors les nouvelles variables explicatives d'un modèle de régression linéaire classique. Dans notre contexte, la matrice des données chimiques (X) comprenait les concentrations de tous les composés aromatiques volatils étudiés et la deuxième matrice (Y) correspondait à l'âge et la note moyenne de typicité du bouquet de vieillissement des 24 vins analysés. L'analyse statistique a permis d'obtenir un modèle formé par les deux premières



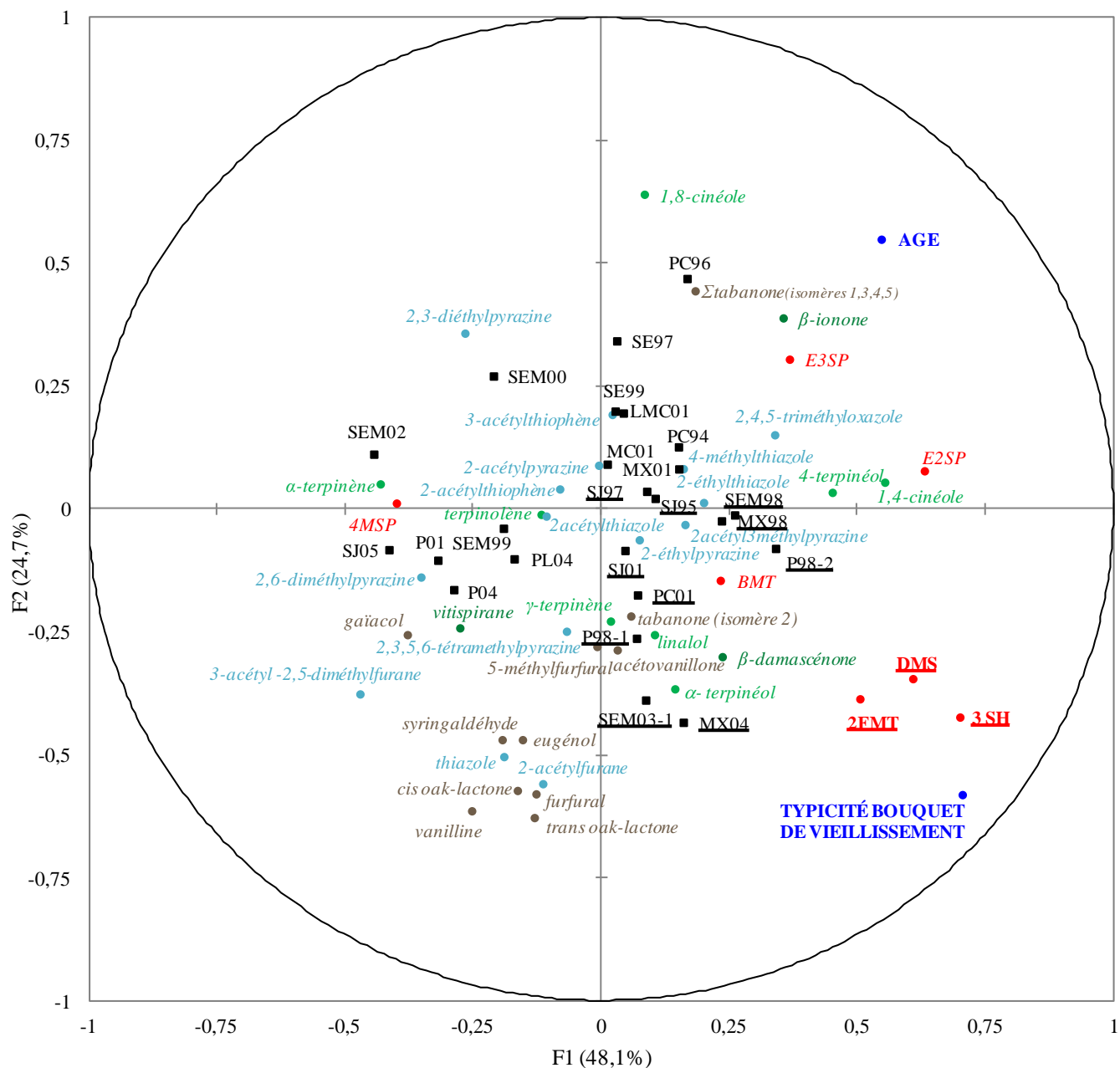
composantes F1 et F2 qui expliquent 72,8 % de la variance totale ( $Q^2(\text{cum}) = 0,44$  ;  $R^2Y(\text{cum}) = 0,722$ ,  $R^2X(\text{cum}) = 0,199$ ). L'indice  $Q^2$  reste cependant assez faible, ce qui suggère que la qualité de l'ajustement peut être très variable en fonction des vins. Ainsi, les résultats de cette analyse PLS doivent être associés surtout à une dimension explicative, permettant d'identifier les composés corrélés à la typicité et/ou à l'âge plutôt qu'à une dimension prédictive (c'est-à-dire, pour prédire la typicité d'un vin inconnu à partir des teneurs en marqueurs moléculaires). La dimension réduite de notre échantillonnage (24 vins) justifie aussi cette interprétation.

Les deux premiers axes expliquent respectivement 48,1 % et 24,7 % pour les variables correspondant à l'espace chimique, à la note de typicité et à l'âge du vin. La superposition au cercle de corrélation de la cartographie des vins est donnée dans la Figure 21.

L'âge et la note de typicité sont projetés du côté positif de l'axe 1 mais sont opposés selon l'axe 2. En première lecture, ce résultat semblerait signifier qu'il n'existe pas de corrélation entre ces deux variables, comme le confirment les résultats du test de Pearson ( $r = 0,048$ ,  $p\text{-value} = 0,825$ ). Un tel résultat peut sembler surprenant, puisque par définition, le bouquet de vieillissement se développe au cours du temps de conservation en bouteille. Néanmoins, cette interprétation demande à être nuancée. En effet, pour cette étude, les 24 vins rouges étudiés proviennent de différents Châteaux et donc de terroirs divers (Tableau 10). Selon les objectifs des viticulteurs et œnologues, ils ont été élaborés en suivant des itinéraires viticoles et œnologiques différents. Ainsi, en se superposant à la simple linéarité du temps déduite de la gamme de millésimes étudiés (1994 à 2005 inclus), cette variabilité induit très probablement un biais dans l'analyse statistique. C'est pourquoi, il paraîtrait judicieux d'approfondir le lien entre l'âge des vins et la note de typicité grâce à l'étude de vins issus d'un même cru de la région bordelaise. Une telle étude sera abordée dans la quatrième partie de ce manuscrit.

La superposition avec la cartographie des vins met en évidence que les vins identifiés comme de bons exemples du bouquet de vieillissement sont situés du même côté que la note de typicité et semblent également présenter un profil chimique similaire.

Certaines variables chimiques telles le 2-acétylthiazole, le 2-éthylpyrazine, le 2-acétyl-3-méthylpyrazine, le 4-méthylthiazole, le 2-acétylthiophène et le terpinolène sont positionnées au centre du graphique, ce qui signifie qu'elles sont faiblement modélisées et n'ont pas d'implication, ni positive ni négative, dans l'âge du vin ou la note de typicité.

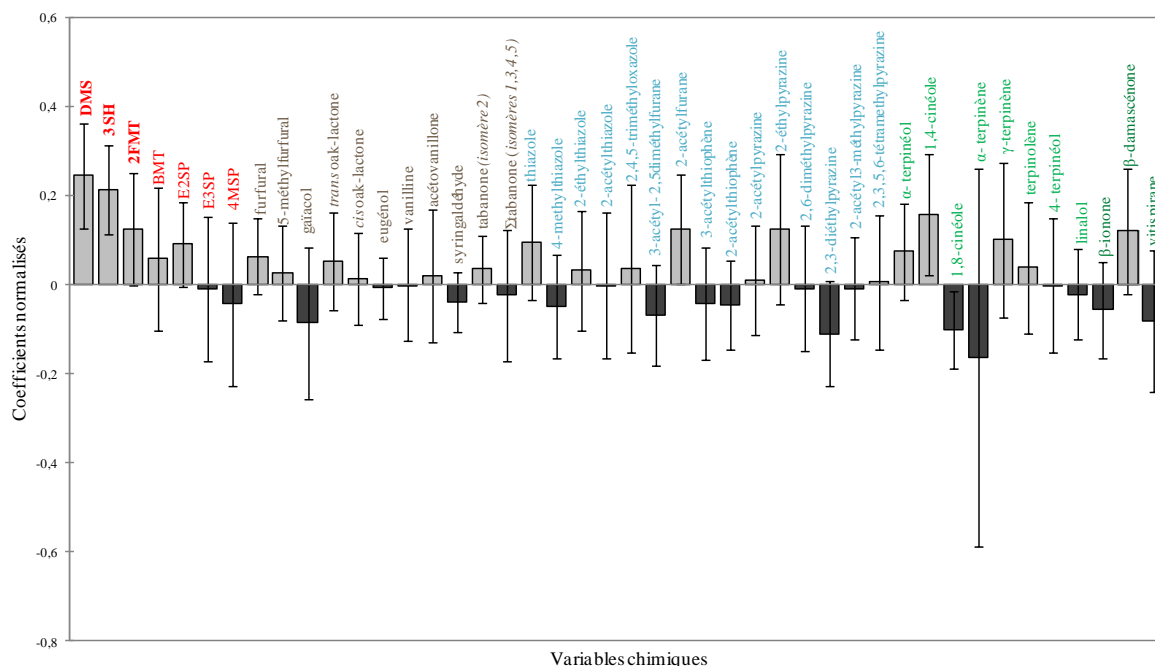


**Figure 21.** Cercle de corrélation issu de la régression PLS appliquée aux composés chimiques dosés, à l'âge et la note moyenne de typicité du bouquet de vieillissement pour les 24 vins rouges de Bordeaux analysés.

Les variables chimiques soulignées ont été identifiées comme les plus corrélées à la note de typicité.  
Les codes des vins soulignés (couleur noire) ont été jugés par le panel de professionnels comme les plus typiques du bouquet de vieillissement

La  $\beta$ -ionone, le 1,8-cinéole, l'E3SP, et dans une moindre mesure le 2,3,5-triméthylxazole, l'E2SP, le 4-terpinéol et le 1,4-cinéole, sont les variables chimiques les plus corrélées avec l'âge du vin. La stabilité du 1,8-cinéole au cours du temps a déjà été rapportée (Capone *et al.*, 2011 ; Antalick *et al.*, 2015b) tout comme celle du 1,4-cinéole, qui est présent dans des vins blancs et rouges agés (Simpson & Miller, 1983 ; Antalick *et al.*, 2015b). Concernant l'E2SP et l'E3SP, ces résultats sont cohérents avec ceux précédemment obtenus dans une étude de vins de Champagne (Tominaga *et al.*, 2003a) dans laquelle ils avaient été identifiés comme marqueurs de vieillissement. Enfin les isomères 1, 3, 4 et 5 de la tabanone, dont les concentrations ont été regroupées, sont très bien corrélés avec l'âge du vin, confirmant ainsi que ce composé est un marqueur de vieillissement des vins (Slaghenaufi *et al.*, 2014).

L'interprétation conjointe du cercle de corrélation (Figure 21) et des coefficients de régression des composés chimiques obtenus pour la variable « typicité » (Figure 22) met en évidence que, parmi les variables chimiques bien représentées, l'E3SP, la 4MSP, le guaïacol, le syringaldéhyde, le 3-acétyl-2,5diméthylfurane, le 3-acétylthiophène, la 2,6-diméthylpyrazine, la 2,3-diéthylpyrazine, le 1,8-cinéole, l' $\alpha$ -terpinène, le linalol, la  $\beta$ -ionone et le vitispirane sont anti-corrélés avec la note moyenne de typicité. Parmi les variables chimiques à effet positif sur la typicité (c'est-à-dire situées du même côté sur la projection des axes que la note de typicité et dont les coefficients de régression sont positifs, Figure 22), l' $\alpha$ -terpinéol, la  $\beta$ -damascenone, le  $\gamma$ -terpinène, le 1,4-cinéole, le 2-acétylfurane, le thiazole, le 2,4,5-triméthylxazole, l'acétovanillone, les *cis* et *trans* oak-lactone, le furfural, le 5-méthylfurfural, l'isomère 2 de la tabanone et l'E2SP semblent contribuer à la note de typicité. De plus, il ressort que le DMS, le 2FMT, le 3SH (et dans une moindre mesure le BMT) sont les composés chimiques situés à proximité de la note de typicité sur le cercle de corrélation et présentent des coefficients de régression significativement positifs (Figure 22). Cela confirme donc les différences significatives observées et précédemment discutées dans les concentrations entre bons, mauvais exemples et exemples intermédiaires pour ces trois composés chimiques (Partie III – Chapitre 1, paragraphe 3.1.4, page 106).



**Figure 22.** Coefficients de régression obtenus par l'analyse PLS pour chaque variable chimique étudiée et concernant leur implication dans la note de typicité. Les composés ayant un coefficient de régression positif sont corrélés à la note de typicité. Les barres correspondent à la variabilité entre les vins analysés.

### 3.3 Impact sensoriel du DMS, 3SH et 2FMT dans l'expression aromatique du bouquet de vieillissement

L'étude précédente nous a permis d'identifier le DMS, le 2FMT et le 3SH comme marqueurs moléculaires représentatifs de la typicité du bouquet de vieillissement. Nous nous sommes alors demandés comment ces composés intervenaient dans les descripteurs aromatiques représentatifs de cette typicité, et plus particulièrement ceux associés à leur propriétés sensorielles, à savoir les descripteurs « truffe » et « sous-bois » pour le DMS, « grillé » pour le 2FMT, et « fruits frais rouges et noirs » pour le DMS et le 3SH.

Comme présenté précédemment dans l'étude sensorielle (Partie II - Chapitre 3), un profil aromatique sur un groupe de dix vins (cinq choisis parmi les bons exemples et cinq parmi les mauvais exemples du bouquet de vieillissement) a été réalisé par le panel de professionnels.

Les descripteurs aromatiques « sous-bois » et « truffe » ont été relevés comme les plus discriminants entre les bons et les mauvais exemples (p-value = 0,007 et 0,001 respectivement). Aucune différence significative n'a pu en revanche être observée pour les descripteurs « fruits frais rouges et noirs » et « grillé » selon la note de typicité.

Par ailleurs, l'analyse statistique a montré que pour ces dix de vins, les concentrations en DMS étaient significativement différentes entre bons et mauvais exemples (p-value = 0,0037), avec des

teneurs plus élevées dans les bons exemples (concentration moyenne : 117 µg/L) par rapport aux mauvais modèles (concentration moyenne : 44 µg/L) (Figure 23). De plus, le test de corrélation de Pearson réalisé entre les concentrations en DMS et l'intensité des descripteurs « *truffe* » et « *sous-bois* » a permis de démontrer que le DMS était positivement et significativement corrélé avec la note « *truffe* » ( $r = 0,664$  ;  $p\text{-value} = 0,02$ ) et plus faiblement corrélé avec la nuance « *sous-bois* » ( $r = 0,440$  ;  $p\text{-value} = 0,04$ ). Bien qu'il ait été décrit comme exhausteur de l'arôme fruité des vins, aucune corrélation n'a cependant pu être établie entre les concentrations en DMS et l'intensité de la note « *fruits frais rouges et noirs* » observée (Tableau 19).

De la même manière que pour le DMS, les concentrations en 2FMT et 3SH ont été trouvées significativement plus importantes dans les cinq bons modèles du bouquet de vieillissement ( $p\text{-values} = 0,045$  et  $0,036$  respectivement). Néanmoins, aucune corrélation n'a pu être observée entre ces teneurs et l'intensité des descripteurs « *grillé* » et « *fruits frais rouges et noirs* » (Tableau 19).

#### 4. CONCLUSION

La quantification par GC-MS de plusieurs familles de composés aromatiques d'intérêt a mis en évidence que certaines molécules soufrées volatiles, et notamment le DMS, le 2FMT et le 3SH apparaissent comme des marqueurs moléculaires représentatifs de la typicité du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux. En effet ces trois composés sont retrouvés à des niveaux de concentrations significativement plus élevés dans les bons exemples comparativement aux mauvais exemples. Par contre, un caractère discriminant entre bons et mauvais exemples du bouquet de vieillissement n'a pu être mis en évidence par les données quantitatives obtenues pour les autres familles de composés odorants quantifiés dans les 24 vins étudiés.

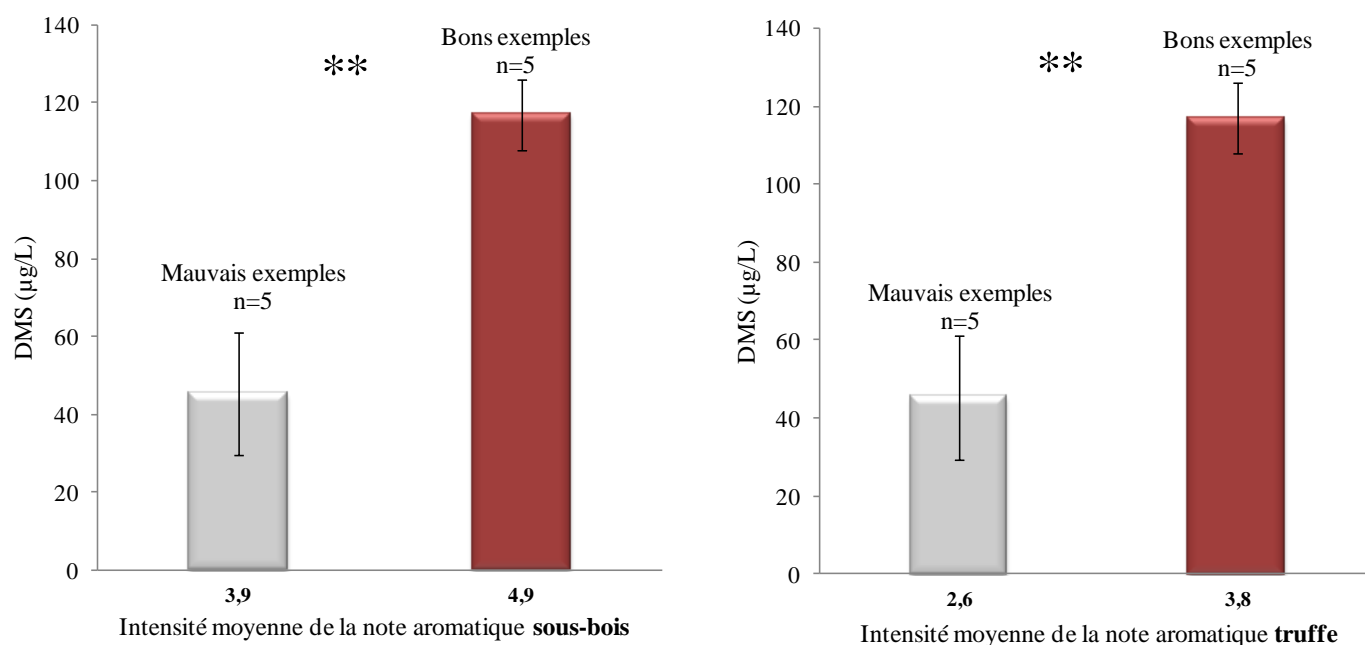
La modélisation par régression PLS des corrélations entre tous les composés quantifiés, la note de typicité et l'âge du vin a également permis de confirmer ces résultats. Même si plusieurs composés aromatiques semblent intervenir positivement dans la note de typicité, seuls le DMS, le 2FMT et le 3SH discriminent de manière significative les vins présentant un bouquet de vieillissement de ceux n'en possédant pas.

Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour approfondir l'interprétation de ces données. Les composés aromatiques tels que ceux provenant du bois de chêne, les hétérocycles aromatiques, les terpènes et les C13- norisoprénoides ont été trouvés en concentrations équivalentes dans les trois groupes de vins ce qui semble accrédi-ter leur faible impact sur le profil aromatique du bouquet de

**Tableau 19.** Résultats du test de corrélation de Pearson entre les teneurs en DMS, 2FMT, 3SH et les intensités des descripteurs aromatiques étudiés

DMS			
<i>Descripteurs</i>	<i>r</i>	<i>p-value</i>	<i>corrélation</i>
Sous-bois	0,440	0,04	légèrement positive
Truffe	0,664	0,02	positive
Fruits frais rouges et noirs	0,128	ns	-
2FMT			
<i>Descripteur</i>	<i>r</i>	<i>p-value</i>	<i>corrélation</i>
Grillé	0,167	ns	-
3SH			
<i>Descripteur</i>	<i>r</i>	<i>p-value</i>	<i>corrélation</i>
Fruits frais rouges et noirs	0,153	ns	-

ns : non significatif



**Figure 23.** Concentrations moyennes en DMS en fonction de la note moyenne de (a) sous-bois et (b) truffe dans cinq bons et cinq mauvais exemples du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux.  
 (\*\*): p-value < 0,01 ; les barres d'erreur indiquent l'écart type

vieillissement. Toutefois, cette conclusion demande à être modulée. En effet, certains de ces composés, tels les aldéhydes furaniques et phénoliques peuvent se transformer au cours du vieillissement en bouteille soit en leurs alcools ou en leurs éthers éthyliques correspondants (Spillman *et al.*, 1998), donnant ainsi naissance à d'autres acteurs participant potentiellement à la complexité aromatique du bouquet de vieillissement que nous n'avons pas mesuré. C'est par exemple le cas du furfural qui se réduit en alcool furfurylique (Spillman *et al.*, 1998) et peut donner naissance ultérieurement au 2FMT.

Par ailleurs, même s'ils n'apparaissent pas discriminants au sens de la typicité du bouquet de vieillissement telle que définie dans ce travail, la présence d'une partie de ces composés pourrait s'avérer néanmoins importante (voire nécessaire) pour révéler sa présence et sa complexité.

Présents dans la matrice du vin, ils pourraient interagir par le biais d'interactions perceptives avec d'autres molécules odorantes. Dans ce contexte, la  $\beta$ -damascénone et le DMS nous apparaissent comme deux acteurs plus particulièrement pertinents à considérer. En effet, il a été précédemment montré que la  $\beta$ -damascénone se caractérisait par une grande variabilité de son seuil de détection, dépendant de la matrice des vins étudiés, son seuil étant beaucoup plus élevé dans les vins rouges (Pineau *et al.*, 2007). Néanmoins, l'impact aromatique indirect de ce composé, agissant comme un révélateur d'arômes de certaines molécules responsables de notes « fruitées », mérite d'être considéré. Dans ce contexte, la participation de la  $\beta$ -damascénone à la perception du bouquet de vieillissement en lien avec d'autres composés volatils odorants du vin ne peut être exclue et demanderait à être étudiée de façon plus spécifique.

Le DMS, dont nous avons souligné l'impact discriminant sur la typicité du bouquet de vieillissement, pourrait aussi jouer un rôle indirect clé en intervenant par un mécanisme complexe d'interactions perceptives avec d'autres composés de la fraction volatile du vin. Cette hypothèse est étayée par plusieurs études montrant son rôle d'exhausteur mais aussi de supprimeur de notes aromatiques (Segurel *et al.*, 2004 ; Escudero *et al.*, 2007 ; Lytra *et al.*, 2014) qui dépend à la fois du type de vin et de la dynamique d'expression de son arôme dans la fraction volatile (Segurel *et al.*, 2004 ; Lytra *et al.* 2016). Ces observations rejoignent ainsi la représentation conceptuelle des professionnels du vin, où la dynamique d'évolution des nuances aromatiques du bouquet de vieillissement d'un vin au cours de sa dégustation avait été soulignée (Partie II - Chapitre 1). Ainsi, bien que connu comme un acteur clé de la finesse aromatique des vins acquise au cours du vieillissement, le mécanisme de contribution du DMS à l'arôme des vins est complexe et sa compréhension reste encore largement à explorer.

L'analyse par PLS des résultats acquis sur les 24 vins étudiés a également montré que, à ce stade de notre étude, aucun lien entre l'âge des vins et la typicité du bouquet de vieillissement d'une part, l'âge des vins et les teneurs en DMS, 3SH, et 2FMT d'autre part ne pouvaient être mis en évidence. Ces résultats doivent néanmoins être nuancés. En effet, les 24 vins étudiés ici sont issus de Châteaux et de terroirs variés. En se superposant à la simple linéarité du temps déduite de la gamme de millésimes étudiés (1994 à 2005 inclus), cette variabilité de « terroir » induit très probablement un biais dans l'analyse statistique. C'est pourquoi, il paraîtrait judicieux d'approfondir l'étude du lien entre l'âge des vins, la note de typicité et les concentrations en marqueurs moléculaires du bouquet de vieillissement par l'étude de vins de millésimes différents et issus d'un même cru.. Dans ce cadre, il serait aussi intéressant d'étudier l'évolution de la note de typicité sur une plage de temps plus importante, avec une analyse sensorielle et chimique comparable, élargie à des vins de millésimes plus récents. Enfin, l'impact du millésime (et notamment des conditions climatiques) doit également être pris en considération comme une variable importante de l'expression aromatique des vins et donc de l'expression du bouquet de vieillissement. Une telle approche sera abordée dans la quatrième partie de ce manuscrit.

L'étude du profil aromatique de certains des vins étudiés (cinq bons exemples et cinq mauvais exemples) a permis de souligner le rôle du DMS dans l'expression aromatique du bouquet de vieillissement avec une corrélation positive entre les concentrations observées et l'intensité moyenne des descripteurs « *truffe* » et « *sous-bois* », révélant son impact direct . En revanche, aucune corrélation n'a pu être établie entre l'intensité du descripteur « *grillé* » et les teneurs en 2FMT. Ainsi, afin d'étudier plus précisément l'impact sensoriel de ce composé dans l'expression aromatique du bouquet de vieillissement, il nous est apparu pertinent d'intégrer le descripteur « *empyreumatique* » à l'évaluation du profil sensoriel lors de dégustations de vins ultérieures. En effet, ce descripteur est caractéristique des thiols volatils non-variétaux (Tominaga *et al.*, 2000b ; Tominaga *et al.*, 2003a ; Tominaga *et al.*, 2003b) et regroupe également les nombreuses nuances (« *fumée* », « *café torréfié* », « *âtre ce cheminée* ») souvent évoquées par le panel de professionnels dans la définition sensorielle du bouquet de vieillissement (Partie II - Chapitre 2). Cette approche sera également reprise dans la quatrième partie du manuscrit.

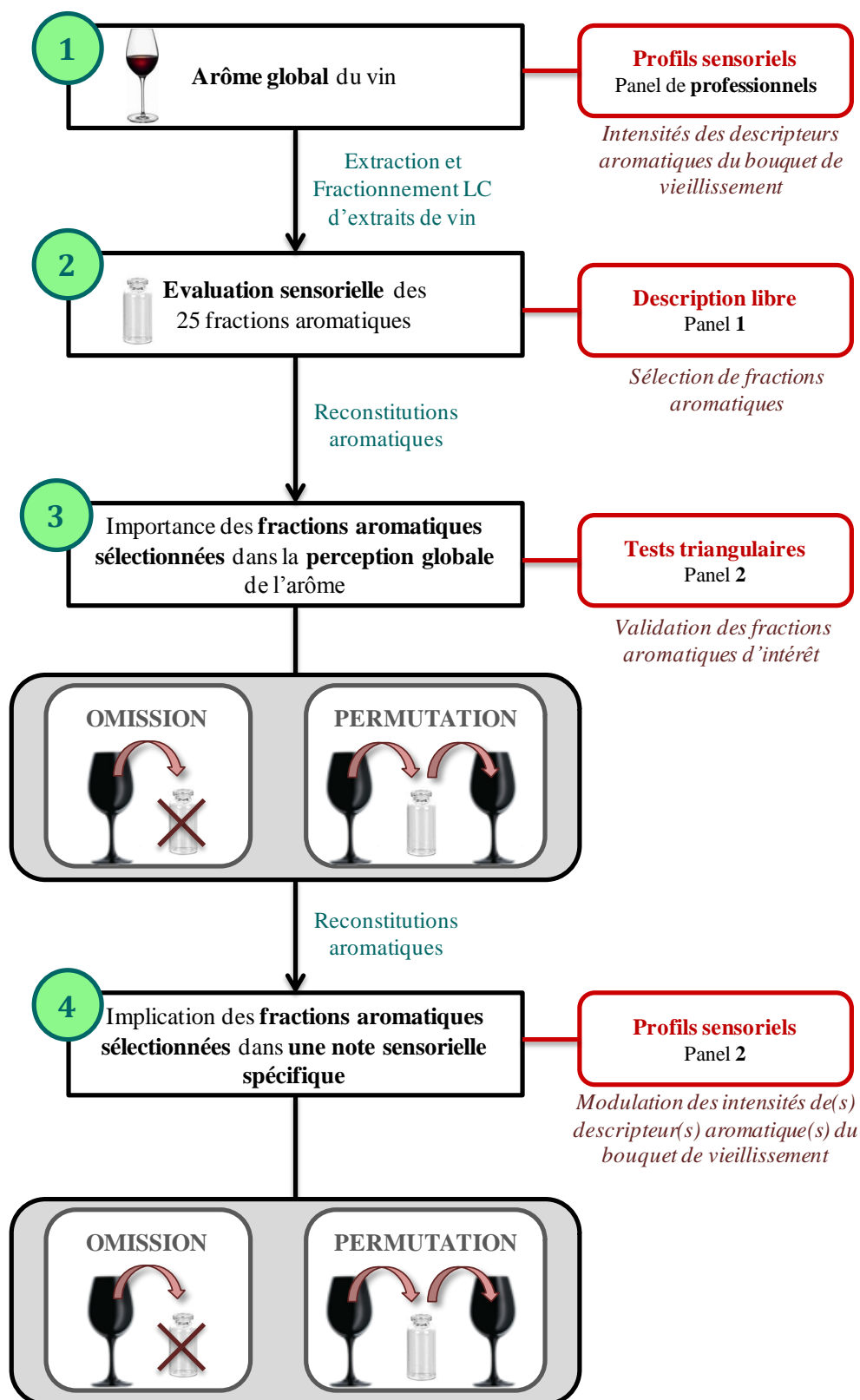
Enfin nous n'avons pas pu démontrer l'implication du descripteur aromatique « *fruits frais rouges et noirs* » dans l'expression de la typicité du bouquet de vieillissement. Il est cependant important de préciser que parmi les vins considérés comme de mauvais exemples du bouquet de vieillissement et décrits sensoriellement, aucun ne présentait un vieillissement prématuré caractérisé par des notes « *fruits cuits* » (Pons *et al.*, 2008). Aussi, les différences entre bons et



mauvais exemples pour ce descripteur sont apparues plus subtiles et délicates à apprécier. De plus, même si la persistance d'un arôme fruité est une condition nécessaire pour l'expression aromatique d'un grand vin de garde, elle ne permet pas de justifier à elle seule la typicité du bouquet de vieillissement dans laquelle l'expression des arômes tertiaires prédomine (Peynaud & Blouin, 2006).

D'autre part, ni le 3SH ni le DMS n'ont pu être identifiés comme contributeurs directs ou indirects du descripteur « *fruits frais rouges et noirs* ». Sa traduction chimique dans le contexte du bouquet de vieillissement demanderait à la fois un élargissement de notre étude analytique à un échantillonnage de vins différent et la prise en compte de l'impact direct ou indirect d'autres familles de composés. Il pourrait ainsi s'avérer judicieux de s'intéresser aux esters éthyliques d'acides gras à chaîne courte et ramifiée qui ne disparaissent pas au cours du vieillissement en bouteille contrairement aux esters éthyliques d'acides gras à chaînes linéaires ou aux acétates d'alcools supérieurs. En effet, il a été rapporté que leurs teneurs augmentent avec le vieillissement en bouteille (Ferreira *et al.*, 2001a ; Diaz- Maroto *et al.*, 2005) et leur participation active à la note fruitée des vins semble avérée (Escudero *et al.*, 2007 ; Pineau, 2007). Par ailleurs, l'utilisation d'une approche basée sur des reconstitutions aromatiques s'inspirant des travaux de Pineau *et al.* (2009) et de Lytra *et al.* (2012b) pourrait également s'avérer pertinente pour mieux cerner l'expression fruitée associée au bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux.

Les résultats obtenus dans ce chapitre, également confrontés à ceux de nombreuses études publiées et évoquées ci-dessus, soulignent que la seule connaissance de la nature et des concentrations des composés odorants volatiles n'est pas suffisante pour comprendre et rendre compte des différentes facettes de l'arôme du bouquet de vieillissement. Ils justifient ainsi l'intérêt de compléter cette première approche chimique ciblée sur certaines classes de composés odorants par une seconde étude, guidée principalement par la composante sensorielle des vins et sans *a priori* sur la nature des composés odorants impliqués.



**Figure 24.** Méthodologie générale mise en œuvre dans l'étude de l'expression aromatique du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux par fractionnement et reconstitutions aromatiques

## **CHAPITRE 2**: Mise en évidence d'effets perceptifs à partir de reconstitutions aromatiques dans l'étude de l'expression sensorielle du bouquet de vieillissement

### **1. INTRODUCTION**

L'étude chimique décrite précédemment ne concernait que certaines familles de composés odorants. Elle a permis de mettre en avant la contribution du DMS, du 2FMT et du 3SH dans l'expression de la typicité du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux. Cependant, elle ne rend compte que partiellement des nuances clés identifiées lors de l'étude sensorielle de ce concept olfactif. Il apparaît donc évident que d'autres composés chimiques sont impliqués dans cette typicité et dans ses propriétés sensorielles. Du fait de la complexité du bouquet de vieillissement, une approche par fractionnement aromatique nous est apparue particulièrement adaptée pour caractériser de nouveaux marqueurs moléculaires contribuant à sa signature aromatique.

Initialement proposé par Ferreira *et al.* (1999), l'objectif du fractionnement d'extraits est de progresser plus facilement dans la qualification olfactive des différences sensorielles entre les vins. Ultérieurement, Pineau (2007) a optimisé cette stratégie de fractionnement en remplaçant les solvants potentiellement toxiques par de l'eau et de l'alcool éthylique, permettant ainsi de pratiquer l'olfaction directe des fractions aromatiques obtenues. Il devient alors plus simple de désigner des fractions d'intérêt pour la mise en œuvre future de reconstitutions aromatiques et finalement l'identification des molécules odorantes ou la mise en évidence de phénomènes d'interactions perceptives.

De nombreux travaux dans notre laboratoire ont eu recours à cette technique de fractionnement d'extraits afin d'identifier et d'isoler des composés aromatiques d'intérêt, que ce soit dans le cadre des nuances fruitées des vins rouges, (Pineau *et al.*, 2007 ; Lytra *et al.*, 2012a ; Lytra *et al.*, 2012b), de la typicité des vins liquoreux (Stamatopoulos *et al.*, 2014), de celle des vins de Riesling (Schüttler, 2012), ou encore pour caractériser l'arôme de pruneau retrouvé dans des vins rouges prématurément vieillis (Pons *et al.*, 2008).

Cette approche nous étant apparue particulièrement intéressante, nous l'avons donc appliquée à l'étude de l'expression aromatique du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux en suivant une méthodologie expérimentale présentée à la Figure 24 dont les résultats font l'objet de ce chapitre.

## **2. MATERIEL ET METHODES**

### **2.1 Vins étudiés**

Les vins rouges utilisés pour la mise en œuvre de ce travail de fractionnement et reconstitutions aromatiques sont présentés dans le Tableau 20. Ils ont été sélectionnés parmi ceux étudiés précédemment lors de la définition sensorielle du concept du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux et correspondent aux vins codés MX04, P98-2 et P04 lors de la première dégustation réalisée (Partie II – Chapitre 2, tableau 6, page 67). Un quatrième vin rouge de Bordeaux, millésime 2012 (P12), ne présentant pas *a priori* (compte-tenu de son jeune âge) de bouquet de vieillissement, a également été inclus à l'étude.

### **2.2 Procédé d'extraction**

Cent millilitres de chaque vin ont été successivement extraits par 10, 5 et 5 mL de dichlorométhane ( $\geq 99\%$ , VWR Chemicals, Fontenay-sous-Bois, France) dans une fiole de 200 mL. Chaque extraction a été réalisée sous agitation magnétique 700 tr/min pendant 5 minutes. Les phases aqueuses et organiques ont ensuite été séparées par décantation. Les phases organiques ont été recueillies, rassemblées et séchées avec du sulfate de sodium anhydre ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). L'extrait obtenu a été concentré à l'aide d'un évaporateur rotatif jusqu'à environ 3 mL, puis sous flux d'azote inerte jusqu'à un volume final de 250  $\mu\text{L}$ .

### **2.3 Fractionnement en chromatographie liquide des extraits organiques**

L'extrait organique brut obtenu a ensuite été fractionné selon un protocole proposé par Ferreira *et al.* (1999) et optimisé par Pineau *et al.* (2009). Un volume de 250  $\mu\text{L}$  d'extrait a été fractionné par chromatographie liquide en phase inverse sur colonne  $\text{C}_{18}$  (Novapak® HR, Waters,  $3,9 \times 300$  mm ; 4  $\mu\text{m}$  de diamètre des pores). Les solvants utilisés étaient l'eau ultra pure (MilliQ, Millipore, Saint-Quentin en Yvelines, France) et l'éthanol (99,9%, Merck, Fontenay-sous-Bois, France). L'élution s'est faite à un débit constant de 0,5 mL/min selon le programme suivant : 100% eau MilliQ pendant deux minutes puis ajout progressif d'éthanol, par un gradient linéaire, jusqu'à atteindre 100 % d'éthanol après de 50 minutes d'élution. Les fractions étaient recueillies toutes les deux minutes. Ainsi, 25 fractions de 1 mL en solutions aqueuse ou hydroalcoolique, et présentant des nuances aromatiques différentes ont été obtenues.

## **2.4 Analyse sensorielle**

L'ensemble des séances de dégustation ont concerné la perception orthonasale uniquement.

### **2.4.1 Paramètres généraux de dégustation**

#### **2.4.1.1 *Panels***

Le **panel de professionnels** qui était celui réuni dans la définition sensorielle du bouquet de vieillissement (Partie II – Chapitres 2 & 3) a réalisé le profil sensoriel des quatre vins étudiés.

Le **panel 1** était constitué de 4 dégustateurs (2 femmes et 2 hommes dont la moyenne d'âge était de  $42,2 \pm 6,4$  ans), issus du panel de professionnels précédemment cité. Ce panel a été sollicité pour réaliser les analyses descriptives des fractions aromatiques et l'identification des fractions d'intérêt.

Le **panel 2** était constitué de 18 personnes (10 femmes et 8 hommes, âgés de  $31,2 \pm 6,2$  ans). Tous ces panélistes étaient membres de l'unité de recherche Œnologie (œnologues, étudiants ou chercheurs en œnologie). Ils ont été recrutés sur leur motivation et leur disponibilité pour participer aux séances de dégustation portant sur l'étude des reconstitutions aromatiques.

#### **2.4.1.2 *Conditions de dégustation***

Les séances d'analyse sensorielle ont été effectuées dans la salle de dégustation de l'unité de recherche Œnologie à l'ISVV. Les installations y sont conçues pour limiter les perturbations (isolation phonique, température constante et régulée). Toutes les reconstitutions aromatiques étaient évaluées à température ambiante (environ 20 °C) dans des boxes individuels (EN ISO 8589 : 2010). Les dégustateurs n'ont disposé d'aucun outil informatique, seules des fiches de dégustations ont été systématiquement fournies.

Pour l'ensemble des séances de dégustations, des verres opaques noirs ont été utilisés, conformes à la norme française EN ISO 3591 : 1977.

### **2.4.2 Description olfactive des fractions aromatiques**

Afin de rechercher les fractions aromatiques d'intérêt et d'identifier les descripteurs associés, des descriptions olfactives ont été menées par le panel 1 sur les fractions aromatiques issues des différents vins étudiés. Pour chaque vin, les membres du panel devaient décrire librement les perceptions aromatiques relatives à chaque fraction prise individuellement.

### 2.4.3 Tests triangulaires

Différents tests triangulaires ont été réalisés avec le panel 2 et à partir des fractions obtenues par chromatographie en phase liquide (Partie III – Chapitre 2, paragraphe 2.3, page 121).

Trois échantillons de 25 mL ont été présentés aux dégustateurs, selon les conditions de la norme française EN ISO 4120 : 2007. Deux échantillons étaient identiques, le troisième était différent. Pour chaque test triangulaire, les dégustateurs devaient désigner l'échantillon qu'ils percevaient comme différent, avec l'obligation d'en choisir un parmi les trois. L'ordre de présentation des échantillons était différent d'un dégustateur à l'autre (Martin & de Revel, 1999). Afin de valider les résultats obtenus, chaque test triangulaire a été dupliqué, et six présentations variant suivant la nature et la position de l'échantillon différent étaient étudiées: AAB, ABA, BAA (poste 1) et BBA, BAB, ABB (poste 2). La fiche de dégustation utilisée est présentée en Annexe 11.

Le Tableau 20 présente les différentes reconstitutions aromatiques qui ont été évaluées durant les tests triangulaires. L'omission de fractions d'intérêt à la reconstitution aromatique totale (tests triangulaires 1) ou l'inversion de fractions d'intérêt d'une reconstitution aromatique à l'autre (tests triangulaires 2) ont été étudiées. Toutes les reconstitutions aromatiques ont été réalisées après correction des volumes des fractions d'intérêt pour obtention d'une solution hydroalcoolique à 12 % (v/v).

**Tableau 20.** Test triangulaires réalisés sur les différentes reconstitutions aromatiques

Echantillons comparés			Vins utilisés
<b>Tests triangulaires 1</b> Omission de fractions	RA <sub>tot</sub> <sup>a</sup>	RA <sub>tot</sub> – [F16]	MX04, P98, P04, P12
	RA <sub>tot</sub>	RA <sub>tot</sub> – [F17]	
	RA <sub>tot</sub>	RA <sub>tot</sub> – [F16+F17]	
<b>Tests triangulaires 2</b> Inversion de fractions entre les deux matrices	RA <sub>tot</sub> <sub>P98</sub>	RA <sub>tot</sub> <sub>P98</sub> – [F16+F17] <sub>P98</sub> + [F16+F17] <sub>P04</sub>	P98, P04
	RA <sub>tot</sub> <sub>P04</sub>	RA <sub>tot</sub> <sub>P04</sub> – [F16+F17] <sub>P04</sub> + [F16+F17] <sub>P98</sub>	

<sup>a</sup> RA<sub>tot</sub> : Reconstitution Aromatique totale réalisée à partir des fractions obtenues pour chaque vin

### 2.4.4 Profils sensoriels

Des profils sensoriels ont été établis par le panel 2 pour différentes reconstitutions aromatiques réalisées à partir des fractions obtenues par chromatographie liquide. Les intensités des descripteurs « *sous-bois* », « *truffe* », « *épicé* », « *réglisse* », « *menthe* », « *grillé* » et « *fruits frais rouges et noirs* » ont été évaluées au moyen d'une échelle d'intensité continue, bornée à gauche

par le terme « peu intense » et à droite par le terme « très intense ». Chaque profil sensoriel a été dupliqué. La fiche de dégustation utilisée est présentée en Annexe 12.

Les diverses reconstitutions aromatiques préparées à partir des différentes fractions obtenues sont présentées dans le Tableau 21. L'impact sur le profil aromatique de l'omission de fractions d'intérêt à la reconstitution aromatique totale (profils sensoriels 1) ou de l'inversion de fractions d'intérêt d'une reconstitution aromatique à l'autre (profils sensoriels 2) a été étudié. L'ensemble des reconstitutions aromatiques ont été réalisées en solution hydroalcoolique (12 %, v/v).

**Tableau 21.** Profils sensoriels réalisés sur les différentes reconstitutions aromatiques des vins MX04 et P12

Echantillons comparés			Vins utilisés
<b>Profils sensoriels 1</b>	RA <sub>tot</sub> <sup>a</sup>	RA <sub>tot</sub> – [F16+F17]	MX04, P12
Omission de fractions	RA <sub>totMX04</sub> – [F16+F17] <sub>MX04</sub>	RA <sub>totP12</sub> – [F16+F17] <sub>P12</sub>	
<b>Profils sensoriels 2</b>	RA <sub>totMX04</sub>	RA <sub>totMX04</sub> – [F16+F17] <sub>MX04</sub> + [F16+F17] <sub>P12</sub>	MX04, P12
Inversion de fractions entre les deux matrices	RA <sub>totP12</sub>	RA <sub>totP12</sub> – [F16+F17] <sub>P12</sub> + [F16+F17] <sub>MX04</sub>	

<sup>a</sup> RA<sub>tot</sub> : Reconstitution Aromatique totale réalisée à partir des fractions obtenues pour chaque vin (solution hydroalcoolique 12 %, v/v).

## 2.5 Préparation de solutions de référence

Afin de les familiariser avec les descripteurs aromatiques étudiés, des références odorantes ont été mises à disposition des membres du panel 2 au début de chaque séance de profil sensoriel. Celles-ci ont été réalisées à partir de substances naturelles ou de produits disponibles sur le marché. (Tableau 22).

## 2.6 Analyses statistiques

### 2.6.1 Tests triangulaires

L'interprétation statistique des résultats obtenus pour les tests triangulaires repose sur l'utilisation de la loi binomiale (probabilité 1/3, test unilatéral) mais afin de faciliter l'analyse des réponses, une table de signification est disponible (Annexe 13). Cette table nous permet de trouver pour le nombre total de réponses, à un risque donné, le nombre de réponses justes nécessaires pour conclure à une différence significative entre les produits présentés (Martin & de Revel, 1999). Lorsque la probabilité calculée est inférieure à ces valeurs, on rejette l'hypothèse en concluant à une différence significative entre les produits au risque de 5 % (\*), 1 % (\*\*) ou 0,1 % (\*\*\*).

**Tableau 22.** Références odorantes utilisées lors des profils sensoriels des sept descripteurs étudiés

Descripteur aromatique	Composition de la référence	Quantité
Sous-bois	feuilles mortes, humus	10 g dans 125 mL de solution hydroalcoolique (12 %, v/v)
Truffe	huile de truffe noire (Trufarôme, Cahors, France)	½ flacon de 60 mL
Régliasse	ruban de réglisse (Régalis Phitest, Poilcourt, France)	14 g dans 125 mL de solution hydroalcoolique (12 %, v/v)
Menthe	huile essentielle de menthe des champs (Pranarôm International, Ghislenghien, Belgique)	15 µL dans 50 mL de solution hydroalcoolique (12 %, v/v)
Epicé	mélange d'épices : cannelle, gingembre, clou de girofle, poivre noir, noix de muscade	½ cuillère à café dans 125 mL de solution hydroalcoolique (12 %, v/v)
Grillé	pain de mie grillé	10 g dans 125 mL de solution hydroalcoolique (12 %, v/v)
Fruits frais rouges et noirs	mélange de fruits rouges et noirs (Picard Surgelés, Fontainebleau, France) : framboises, cassis, mûres, cerises griottes, groseilles	25 g dans 125 mL de solution hydroalcoolique (12 %, v/v) (macération 24h puis filtration)

### 2.6.2 Profils sensoriels

Les résultats des profils sensoriels ont été analysés par ANOVA. Les conditions d'application de l'ANOVA ont été vérifiées sous le logiciel R : homogénéité des variances (test de Levene) et normalité de résidus (test de Shapiro-Wilk). Si les conditions de l'ANOVA n'étaient pas respectées, un test non-paramétrique de Mann-Whitney (comparaison de deux échantillons) était alors effectué (p-value < 0,05).

L'ensemble du retraitement statistique a été effectué à l'aide du logiciel XLSTAT 2015 version 17.1 (Addinsoft, Paris, France).

## 3. RESULTATS-DISCUSSION



### 3.1 Evaluation sensorielle de l'arôme global des vins

Les vins étudiés ont été choisis selon (i) leur **degré d'appartenance** à la typicité du bouquet de vieillissement et (ii) leurs **différences aromatiques** identifiées par le panel de professionnel lors de l'établissement de leurs profils sensoriels. Il apparaît par exemple que le vin MX04 présente la plus forte note de typicité du bouquet de vieillissement et possède un arôme notamment dominé par une note « *menthée* », tandis que le vin P12 est dominé par des notes aromatiques « *grillées* » et « *fruitées* » (Tableau 23).

### 3.2 Identification de fractions aromatiques impliquées dans la typicité bouquet de vieillissement

Avant de débiter la mise en œuvre des reconstitutions aromatiques, une analyse descriptive a été réalisée par le panel 1 sur l'ensemble des fractions obtenues par chromatographie en phase liquide. L'objectif était de sélectionner des fractions d'intérêt, porteuses d'une ou plusieurs des caractéristiques aromatiques du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux. Dans cette étape nous n'avons pas pris en compte le vin P12. En raison de sa jeunesse et de sa très faible note de typicité pour le concept de bouquet de vieillissement, il n'était pas représentatif des caractéristiques aromatiques recherchées. Nous avons donc fait le choix de nous focaliser uniquement sur la description de fractions aromatiques issues de vins plus âgés, dont la complexité aromatique était déjà affirmée (vins MX04, P98 et P04). Avant de débiter la mise en œuvre des reconstitutions aromatiques, une analyse descriptive a été réalisée par le panel 1 sur l'ensemble des fractions obtenues par chromatographie liquide pour les trois vins considérés. L'objectif était de sélectionner des fractions d'intérêt, porteuses d'une ou plusieurs des caractéristiques aromatiques du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux.

Le Tableau 24 regroupe pour ces vins :

- Les descripteurs aromatiques de **l'arôme** des vins donnés par **le panel de professionnels** lors de la tâche de description libre des vins (Partie II - Chapitre 2 ; étape 1 de la Figure 24, page 119).
- les descripteurs aromatiques générés par **le panel 1** pour **les fractions** issues de ces vins (étape 2 de la Figure 24, page 119). Les fractions 1 et 2 qui ne présentaient pas d'odeur n'ont pas été intégrées dans le tableau.

**Tableau 23.** Caractéristiques et propriétés sensorielles des vins utilisés pour les diverses reconstitutions aromatiques : typicité du bouquet de vieillissement et intensité des sept descripteurs étudiés (note/10, moyenne  $\pm$  écart type)

Vin	Appellation	Millésime	Note de typicité	Intensité des descripteurs aromatiques						
				Sous-bois	Truffe	Réglisse	Menthe	Epicé	Grillé	Fruits frais rouges et noirs
<b>MX04</b>	Margaux	2004	7,2 $\pm$ 0,5	4,7 $\pm$ 1,1	3,6 $\pm$ 1,3	5,2 $\pm$ 1,2	5,1 $\pm$ 0,7	5,2 $\pm$ 0,9	4,5 $\pm$ 0,8	3,2 $\pm$ 1,1
<b>P98</b>	Pomerol	1998	6,0 $\pm$ 0,5	5,3 $\pm$ 1,2	4,0 $\pm$ 1,9	3,8 $\pm$ 2,0	3,3 $\pm$ 1,4	5,4 $\pm$ 2,1	3,4 $\pm$ 1,5	1,9 $\pm$ 1,0
<b>P04</b>	Pomerol	2004	4,6 $\pm$ 1,1	4,9 $\pm$ 2,0	2,7 $\pm$ 1,7	4,6 $\pm$ 2,2	4,1 $\pm$ 1,2	3,5 $\pm$ 2,0	4,7 $\pm$ 2,3	3,7 $\pm$ 2,2
<b>P12</b>	Pomerol	2012	2,0 $\pm$ 0,8	2,9 $\pm$ 0,6	1,6 $\pm$ 0,9	3,4 $\pm$ 1,3	2,7 $\pm$ 1,0	4,5 $\pm$ 1,5	5,6 $\pm$ 2,0	6,0 $\pm$ 1,4

Comme cela a pu être démontré dans les travaux de Pineau (2007), Lytra *et al.*, (2012b) et Stamatopoulos (2013), l'olfaction directe des 25 fractions aromatiques met en évidence que les notes dominantes caractérisant un vin sont distribuées au sein des différentes fractions, et ce même si l'ensemble de la méthode d'extraction puis de fractionnement de l'extrait brut ne permet pas de reconstituer intégralement l'arôme initial du vin. Les notes « *fruits rouges* » et « *fruits noirs* » se retrouvent pour les trois vins dans les fractions 17 à 22. Ces fractions, composées majoritairement d'esters éthyliques et d'acétates d'alcools supérieurs ont fait l'objet de nombreux travaux concernant l'importance des interactions perceptives dans l'arôme fruité des vins rouges (Pineau *et al.*, 2009 ; Lytra *et al.*, 2012a). Le caractère grillé des vins P98 et P04 est perçu dans les fractions aromatiques 6 à 10 (vin P98) et 6 à 12 (vin P04). La note « *épicée* » se retrouve quant à elle pour ces deux vins dans la fraction 16.

D'autre part, l'arôme du vin MX04 avait été décrit comme très frais et menthé lors de sa dégustation par le panel de professionnels. Ces derniers avaient d'ailleurs évalué ce descripteur comme très intense dans ce vin (note moyenne de  $5,1 \pm 0,7$ , Tableau 23). Une note menthée est également retrouvée dans les fractions 16 et 17 de ce même vin.

Les arômes initiaux des trois vins étudiés ont été décrits par le panel de professionnels avec une large palette de nuances, soulignant ainsi leur complexité aromatique. Cette complexité semble aussi se retrouver dans les fractions 16 et 17 pour lesquelles plusieurs attributs aromatiques ont été cités. De plus, d'autres attributs hédoniques, tels la finesse et l'équilibre aromatique, ont été proposés lors de la description par olfaction directe de ces deux fractions. Ces caractéristiques avaient déjà été évoquées lors de l'étude de la représentation mentale du bouquet de vieillissement par les professionnels du vin (Partie I – Chapitre 1, Figure 13, page 59). Par conséquent, il nous est apparu pertinent de focaliser cette étude sur les fractions 16 et 17 lors de la mise en œuvre des reconstitutions aromatiques.

A partir de cette analyse préliminaire, plusieurs tests sensoriels ont donc été mis en place afin d'identifier la contribution de ces deux fractions et d'étudier :

- si **la suppression** des fractions 16 et 17 ou **leur inversion** entre les reconstitutions aromatiques issues de deux vins différents entraînait **une modification de la perception globale** de l'arôme (étape 3 de la Figure 24, page 119)
- quel était l'impact des fractions 16 et 17 sur **la modulation de l'intensité** des sept descripteurs aromatiques les plus représentatifs du bouquet de vieillissement (« *sous-bois* », « *truffe* », « *épicé* », « *réglisse* », « *menthe* », « *grillé* » et « *fruits frais rouges et noirs* ») (étape 4 de la Figure 24, page 119).

**Tableau 24.** Description par olfaction directe des fractions aromatiques 3 à 25\* des vins MX04, P98 et P04.

	ARÔME DU VIN	Vin MX04	Vin P98	Vin P04
		sous-bois, réglisse, <b>menthé</b> , <b>fruits rouges et noirs (mûre, fraise des bois)</b> , <b>fleurs sèches</b> , suie, vanillé, <b>chocolat</b> , café, <b>viandé</b> , fumée, caramel, <b>cèdre</b>	sous-bois, truffe, <b>grillé</b> , <b>fruits à l'alcool</b> , <b>viandé</b> , <b>épicé</b> , cèdre, fumée, âtre	sous-bois, <b>grillé</b> , <b>viandé</b> , cèdre, <b>épicé</b>
FRACTIONS AROMATIQUES	3	beurré, lacté	beurré	beurré, lacté
	4	beurré, lacté, caramel	beurré, caramel	lacté, crémeux
	5	bouillon	lacté, crème de lait	lacté, légèrement métallique
	6	soufré, champignon	<b>grillé</b> , métallique, pomme de terre, noix	<b>grillé</b> , caramel, pomme de terre, noix
	7	<b>chocolat</b> , métallique	<b>grillé</b> , <b>viandé</b> , noix, réduit	<b>grillé</b> , <b>viandé</b> , noix, réduit
	8	solvant	solvant, plastique, réduit	solvant léger, acétique
	9	lourd, alcools supérieurs	barbe à papa, <b>grillé</b> , biscuit	solvant, <b>grillé</b> , butyrique
	10	boisé, <b>floral</b>	<b>grillé</b> , alcools supérieurs	floral, alcool supérieurs
	11	boisé, <b>cèdre</b> , <b>floral</b>	floral, vanillé, solvant	un peu <b>grillé</b> , vanillé, solvant
	12	médicament, solvant, <b>fruité</b>	fleurs blanches, rose, violette	fleurs blanches, un peu <b>grillé</b>
	13	<b>rose fanée</b>	floral, rose fanée	floral, rose fanée
	14	animal, <b>viandé</b> , agrumes	cuir, <b>viandé</b> , caoutchouc	<b>viandé</b> léger, réduit, lourd
	15	noisette fraîche, agrumes	noisette fraîche, zeste	umami, agrumes
	16	sous-bois, mousse, <b>menthé</b> , frais	noisette fraîche, orangé, papier chewing-gum, <b>fruits frais</b> , <b>épicé</b> , boisé, cuir léger	orangé intense, papier chewing-gum, <b>fruits frais</b> , <b>épicé</b> , boisé
	17	boisé, <b>cèdre</b> , <b>menthé</b> très intense	<b>fruits frais (cerise)</b> , fruits à coques	<b>fruits frais intense (mûre, cerise)</b> , fruits secs, poudreux
	18	<b>fruits frais (cerise, mûre, fraise)</b> , bois frais	médicament	médicament
	19	<b>fruits rouges et noirs</b>	arômes fermentaires, lourd	arômes fermentaires, lourd
	20	<b>fruits frais</b> , boisé léger	<b>fruits noirs frais (cassis)</b> , fruits confiturés, artificiel	<b>fruits noirs frais (mûre)</b> , fruits confiturés
	21	<b>fruits frais</b>	<b>fruits noirs frais (cassis)</b> , fruits confiturés	<b>fruits noirs frais (mûre)</b> , fruits confiturés
	22	<b>fruits frais</b> léger	<b>fruits noirs</b> léger, réduit, compoté	<b>fruits noirs</b> léger, réduit
	23	alcool	alcool, confituré	alcool, cèdre
	24	alcool	alcool, lourd, irritant	alcool, lourd, irritant
	25	alcool	alcool	alcool

\* les fractions 1 et 2 ne présentant pas d'odeur, celles-ci n'ont pas été considérées.

### 3.3 Implication des fractions sélectionnées dans la perception globale de l'arôme

#### 3.3.1 Par omission de la reconstitution aromatique totale

Dans un premier temps, nous voulions voir si l'absence d'une ou des deux fractions 16 et 17 dans la reconstitution aromatique modifiait l'arôme global. Ainsi, pour chaque vin, la reconstitution aromatique totale (RAtot) a été comparée à :

- la reconstitution aromatique totale avec **omission de la fraction 16** (RAtot – [F16])
- la reconstitution aromatique totale avec **omission de la fraction 17** (RAtot – [F17])
- la reconstitution aromatique totale avec **omission des deux fractions** (RAtot – [F16+F17]).

Les différences sensorielles perçues entre les différentes reconstitutions aromatiques sont présentées dans le Tableau 25.

**Tableau 25.** Différences sensorielles observées entre les reconstitutions aromatiques des quatre vins étudiés

Echantillons comparés	Vins étudiés			
	MX04	P98	P04	P12
RAtot <i>versus</i> RAtot – [F16]	-	*	-	**
RAtot <i>versus</i> RAtot – [F17]	***	**	**	***
RAtot <i>versus</i> RAtot – [F16+F17]	***	**	***	***

\* : différence significative au seuil de 5 % ; \*\* : différence significative au seuil de 1 % ; \*\*\* : différence significative au seuil de 0,1 % ; - : pas de différence significative

Pour ces quatre vins, les résultats montrent des différences très significatives entre la reconstitution totale (RAtot) et la reconstitution partielle avec omission simultanée des deux fractions 16 et 17 (RAtot – [F16+F17]). Des différences significatives sont également observées lorsque seule la fraction 17 est omise de la reconstitution totale (RAtot – [F17]), avec un seuil de confiance plus important pour les vins MX04 et P12 (0,1 %). L'effet de la suppression de la fraction 16 dans la reconstitution aromatique totale (RAtot – [F16]), est moins évidente, avec une différence significative observée uniquement pour les vins P98 et P12.

La suppression simultanée des fractions 16 et 17 de la reconstitution totale donne les différences les plus significatives sur la perception globale de l'arôme, et ce pour les quatre vins étudiés.

Ainsi, nous avons décidé pour la suite d'évaluer l'impact sensoriel de ces deux fractions regroupées ensemble et non prises individuellement.

### 3.3.2 Par permutation entre reconstitutions aromatiques totales

Dans le but de compléter ces premiers résultats, un nouveau test triangulaire a été réalisé afin de comprendre si les fractions 16 et 17 étaient spécifiques à chaque vin. Le choix des vins pour ce test s'est basé sur les notes de typicité du bouquet de vieillissement des vins obtenues lors de la caractérisation sensorielle de ce concept (Partie II - Chapitre 2).

Le vin P98, identifié comme un bon exemple de la typicité du bouquet de vieillissement (note moyenne  $\pm$  écart-type :  $6,0 \pm 0,5$ ) et le vin P04, identifié comme un mauvais exemple (note moyenne  $\pm$  écart-type :  $4,6 \pm 1,1$ ) ont donc été étudiés.

La reconstitution aromatique totale issue du vin P98 ( $RA_{totP98}$ ) a été comparée à celle du vin P98 ôtée de ses fractions 16 et 17 et à laquelle ont été ajoutées les fractions 16 et 17 issues du vin P04 ( $RA_{totP98} - [F16+F17]_{P98} + [F16+F17]_{P04}$ ). Une comparaison similaire a été effectuée pour les reconstitutions aromatiques issues du vin P04 (Tableau 26).

**Tableau 26.** Différences globales observées à partir des reconstitutions aromatiques des vins P98 et P04

Echantillons comparés	Vins étudiés	Différence observée
$RA_{totP98}$ versus $RA_{totP98} - [F16+F17]_{P98} + [F16+F17]_{P04}$	P98, P04	***
$RA_{totP04}$ versus $RA_{totP04} - [F16+F17]_{P04} + [F16+F17]_{P98}$	P98, P04	***

\*\*\* : différence significative au seuil de 0,1 %.

Les résultats obtenus mettent en évidence des différences significatives entre la reconstitution aromatique totale d'un vin et celle du même vin dont ses fractions 16 et 17 étaient remplacées par celles d'un autre vin. Ainsi, en plus de l'incidence nette liée à l'omission des fractions 16 et 17 sur l'arôme global du vin, il apparaît que ces fractions sont également spécifiques à l'arôme de chaque vin. En effet, leur permutation, d'une reconstitution aromatique d'un vin à l'autre, entraîne une modification significative de la perception globale des caractéristiques aromatiques des vins.

### 3.4 **Implication des fractions sélectionnées dans le descripteur « menthe » du bouquet de vieillissement**

Les expériences suivantes concernent l'établissement de profils sensoriels ainsi que l'analyse de leur représentativité par des tests statistiques. Au vu des résultats obtenus avec les tests

triangulaires, l'objectif a été ici d'identifier plus précisément la manière dont les fractions 16 et 17 influençaient le profil aromatique des vins, et plus particulièrement les caractéristiques sensorielles du bouquet de vieillissement.

### 3.4.1 Effet de l'omission des fractions 16 et 17

Dans cette étude, nous avons considéré les deux vins différant le plus en terme de typicité du bouquet de vieillissement (vins MX04 et P12). Dans un premier temps, l'impact des fractions 16 et 17 sur le profil sensoriel des sept descripteurs aromatiques a été évalué. Les reconstitutions aromatiques réalisées ici différaient uniquement par la présence des fractions 16 et 17. Ainsi, pour chaque vin considéré (vins MX04 et P12), deux reconstitutions aromatiques ont été comparées :

- la reconstitution aromatique totale (RA<sub>tot</sub>)
- la reconstitution aromatique totale avec **omission des fractions 16 et 17** (RA<sub>tot</sub> – [F16+F17])

Les intensités moyennes de chaque descripteur aromatique obtenues sont reportées dans le Tableau 27. Pour ces deux vins considérés, une différence significative apparaît uniquement pour le descripteur « *menthe* ».

Concernant le vin MX04, la reconstitution aromatique totale présente une intensité moyenne significativement plus importante ( $p$ -value = 0,018) par rapport à la reconstitution aromatique totale sans les fractions 16 et 17 (Figure 25a). Ce premier résultat est particulièrement intéressant car le vin MX04 a été décrit par le panel de professionnels comme porteur d'un caractère aromatique dominé par la note menthée. De plus, le descripteur « *menthe* » faisait partie des termes générés par le panel 1 lors de l'olfaction directe des fractions issues de ce vin (Tableau 24). Dans le cas du vin P12, qui ne présentait pas *a priori* de bouquet de vieillissement (note moyenne de typicité:  $2,0 \pm 0,8$  ; Tableau 23), l'effet inverse est observé pour le descripteur « *menthe* ». En effet, la reconstitution aromatique totale présente une intensité moyenne nettement plus faible ( $p$ -value < 0,001) par rapport à la reconstitution aromatique totale sans les fractions 16 et 17 (Figure 25b). Ainsi, pour ce vin, les fractions 16 et 17 ne ressortent pas comme porteuses d'un descripteur « *menthe* ».

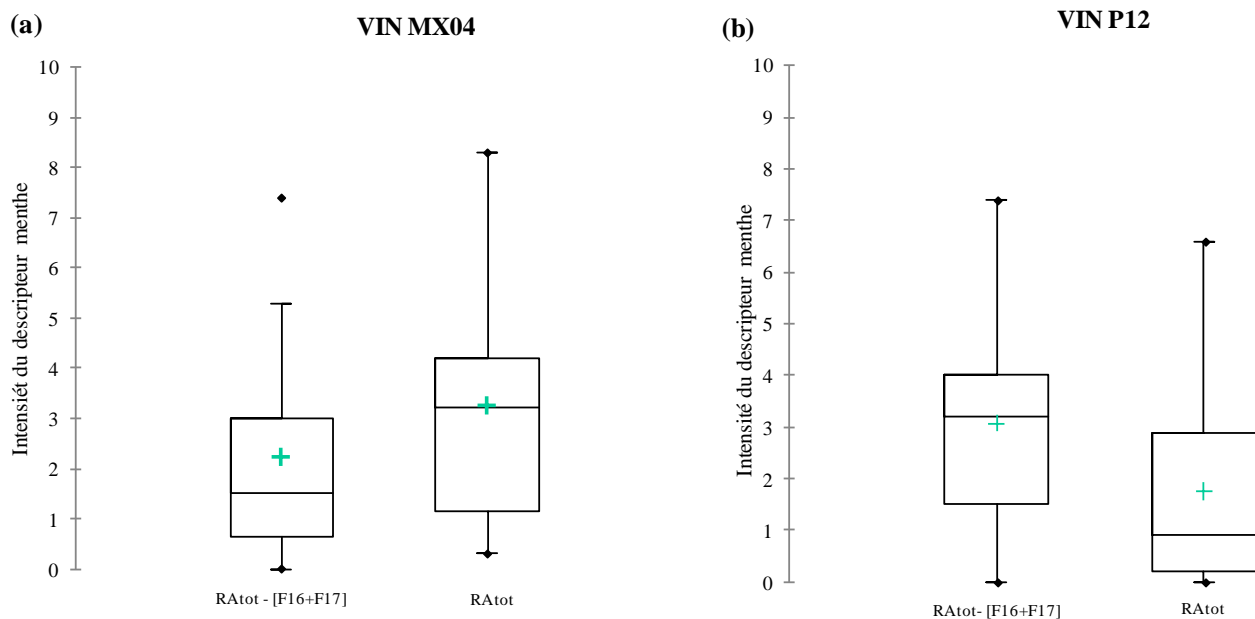
**Tableau 27.** Reconstitutions aromatiques en solution hydroalcoolique (12 %, v/v) des vins MX04 et P12. Mesure du niveau d'intensité moyenne (note/10 moyenne  $\pm$  écart type) des sept descripteurs étudiés

Vins	Descripteurs aromatiques	Echantillons comparés		
		RA <sub>tot</sub> – [F16+F17]	RA <sub>tot</sub>	p-value
<b>MX04</b>	Sous- bois	3,7 $\pm$ 1,2	4,6 $\pm$ 1,4	ns
	Truffe	2,6 $\pm$ 1,1	1,6 $\pm$ 0,4	ns
	Epice	2,9 $\pm$ 0,9	3,8 $\pm$ 0,5	ns
	Réglisse	2,0 $\pm$ 1,0	2,6 $\pm$ 0,9	ns
	Menthe	2,2 $\pm$ 1,0a	3,2 $\pm$ 0,8b	0,018 *
	Grillé	1,9 $\pm$ 0,6	2,2 $\pm$ 1,2	ns
	Fruits frais rouges et noirs	4,6 $\pm$ 1,5	3,7 $\pm$ 1,4	ns
<b>P12</b>	Sous- bois	2,8 $\pm$ 1,1	3,3 $\pm$ 0,9	ns
	Truffe	2,1 $\pm$ 0,8	2,9 $\pm$ 1,0	ns
	Epice	2,5 $\pm$ 2,0	3,3 $\pm$ 2,3	ns
	Réglisse	2,6 $\pm$ 0,7	2,3 $\pm$ 0,8	ns
	Menthe	3,1 $\pm$ 0,9a	1,8 $\pm$ 0,8b	< 0,001 ***
	Grillé	1,6 $\pm$ 0,8	2,7 $\pm$ 1,0	ns
	Fruits frais rouges et noirs	3,7 $\pm$ 1,0	3,5 $\pm$ 1,0	ns

ns : non significatif ; les valeurs des intensités données avec des lettres sont significativement différentes

\* : p-value<0,05 ; \*\*\* : p-value<0,001

**Figure 25.** Box plot illustrant l'intensité du descripteur « menthe » pour les reconstitutions aromatiques avec (RA<sub>tot</sub>) ou sans (RA<sub>tot</sub> – [F16+F17]) les fractions 16 et 17 pour les vins (a) MX04 et (b) P12





Il est cependant important de rappeler que le profil sensoriel de l'arôme initial de ce vin, établi par le panel de professionnels, a montré une intensité moyenne significativement plus faible (moyenne  $\pm$  écart-type:  $2,7 \pm 1,0$ ) en comparaison avec celle du vin MX04 (moyenne  $\pm$  écart-type:  $5,1 \pm 0,7$ ). Si ces premiers profils sensoriels soulignent bien la contribution des fractions 16 et 17 dans la perception de la note menthée, il semble que celle-ci soit modulée par l'intensité de cette note olfactive dans la reconstitution aromatique totale du vin correspondant.

### 3.4.2 Effet de la permutation des fractions 16 et 17 entre reconstitutions aromatiques

Dans le but de valider cette hypothèse, plusieurs profils sensoriels ont été établis sur les reconstitutions aromatiques partielles et totales des vins MX04 et P12. Le premier objectif a été de comparer les reconstitutions aromatiques partielles des vins MX04 et P12 (c'est-à-dire sans les fractions 16 et 17) afin d'identifier s'il existait des différences significatives sur le profil sensoriel lorsque ces deux fractions étaient absentes de la reconstitution aromatique (Tableau 28).

**Tableau 28.** Reconstitutions aromatiques partielles en solution hydroalcoolique (12 %, v/v) des vins MX04 et P12. Mesure du niveau d'intensité moyenne (note/10, moyenne  $\pm$  écart type) des sept descripteurs étudiés

Vins étudiés	Descripteurs aromatiques	Echantillons comparés		
		RA <sub>totMX04</sub> – [F16+F17] <sub>MX04</sub>	RA <sub>totP12</sub> – [F16+F17] <sub>P12</sub>	p-value
MX04, P12	Sous- bois	$2,9 \pm 1,3$	$2,7 \pm 0,8$	ns
	Truffe	$2,6 \pm 1,1$	$2,4 \pm 1,0$	ns
	Epicé	$2,6 \pm 1,2$	$2,2 \pm 0,9$	ns
	Réglisse	$2,9 \pm 1,2$	$2,9 \pm 1,1$	ns
	Menthe	$2,6 \pm 1,2$	$2,3 \pm 1,0$	ns
	Grillé	$2,9 \pm 1,5$	$1,9 \pm 0,9$	ns
	Fruits frais rouges et noirs	$4,6 \pm 1,2$	$4,1 \pm 0,9$	ns

ns : non significatif

Les résultats sur les reconstitutions aromatiques partielles des vins MX04 et P12 ne montrent aucune différence significative pour les intensités moyennes des descripteurs étudiés, y compris pour le descripteur « menthe ». Ceci tend donc à dire qu'en l'absence des fractions 16 et 17, les reconstitutions aromatiques sont perçues de façon similaire pour les descripteurs considérés. Les tests triangulaires réalisés précédemment ont montré des différences significatives dans la perception globale de l'arôme lorsque les fractions 16 et 17 étaient permutées d'une reconstitution aromatique à l'autre (Tableau 26).

Dans un second temps, nous avons voulu déterminer quelle était plus précisément l'origine sensorielle de la différence observée. Pour cela, nous avons comparé, pour chaque vin étudié (vins MX04 et P12), sa reconstitution aromatique totale à sa reconstitution aromatique partielle (sans les fractions 16 et 17) supplémentée des fractions 16 et 17 du second vin (Tableau 29). Par exemple, dans le cas du vin MX04, il s'agissait de comparer les reconstitutions aromatiques  $RA_{totMX04}$  et  $RA_{totMX04} - [F16+F17]_{MX04} + [F16+F17]_{P12}$ .

Concernant les reconstitutions aromatiques du vin MX04, nous pouvons constater que, lorsque les fractions 16 et 17 de ce même vin sont présentes, la reconstitution aromatique totale est perçue significativement plus intense pour le descripteur « *réglisse* » que lorsque ces dernières sont remplacées par les fractions 16 et 17 du vin P12. Aucune différence significative est observée pour les autres descripteurs étudiés, y compris pour le descripteur « *menthe* ».

En revanche, les résultats obtenus pour le vin P12 mettent en évidence une différence significative entre les deux jeux de reconstitutions pour le descripteur « *menthe* » (p-value = 0,004). En effet, la note « *menthe* » est perçue significativement plus intense dans la reconstitution aromatique totale où les fractions 16 et 17 de ce vin sont remplacées par celles du vin MX04 ( $RA_{totP12} - [F16+F17]_{P12} + [F16+F17]_{MX04}$ ) en comparaison à la reconstitution aromatique totale de ce vin ( $RA_{totP12}$ ) (Tableau 29).

**Tableau 29.** Reconstitutions aromatiques en solution hydroalcoolique (12 %, v/v) des vins MX04 et P12. Mesure du niveau d'intensité moyenne (note/10 ; moyenne  $\pm$  écart type) des sept descripteurs étudiés

Vin étudié	Descripteurs aromatiques	Echantillons comparés		
		RA <sub>totMX04</sub>	RA <sub>totMX04</sub> – [F16+F17] <sub>MX04</sub> + [F16+F17] <sub>MX04 P12</sub>	p-value
MX04	Sous- bois	2,9 $\pm$ 1,0	2,8 $\pm$ 0,8	ns
	Truffe	2,5 $\pm$ 1,1	2,7 $\pm$ 0,9	ns
	Epicé	2,8 $\pm$ 1,2	3,5 $\pm$ 1,0	ns
	Régλισse	<b>2,7 <math>\pm</math> 0,8</b>	<b>1,9 <math>\pm</math> 0,9</b>	<b>0,040*</b>
	Menthe	2,8 $\pm$ 1,1	2,9 $\pm$ 1,0	ns
	Grillé	2,7 $\pm$ 0,7	2,7 $\pm$ 1,0	ns
	Fruits frais rouges et noirs	3,7 $\pm$ 1,0	3,2 $\pm$ 1,4	ns
		RA <sub>totP12</sub>	RA <sub>totP12</sub> – [F16+F17] <sub>P12</sub> + [F16+F17] <sub>MX04</sub>	p-value
P12	Sous- bois	1,9 $\pm$ 0,8	2,2 $\pm$ 0,7	ns
	Truffe	1,5 $\pm$ 0,8	1,7 $\pm$ 0,7	ns
	Epicé	3,3 $\pm$ 1,0	3,5 $\pm$ 1,0	ns
	Régλισse	1,6 $\pm$ 0,6	1,6 $\pm$ 0,8	ns
	Menthe	<b>1,8 <math>\pm</math> 0,9</b>	<b>2,5 <math>\pm</math> 0,7</b>	<b>0,004**</b>
	Grillé	3,0 $\pm$ 1,2	2,8 $\pm$ 1,1	ns
	Fruits frais rouges et noirs	4,2 $\pm$ 0,9	4,5 $\pm$ 0,8	ns

ns : non significatif ; \* : p-value < 0,05 ; \*\* : p-value < 0,01

#### 4. CONCLUSION

L'application d'un fractionnement par chromatographie liquide sur les extraits de quatre vins sélectionnés pour leur appartenance différenciée à la typicité du bouquet de vieillissement (deux bons et deux mauvais exemples) a permis pour chacun d'eux l'obtention de 25 fractions odorantes. Il a alors été possible d'identifier, par olfaction directe, les caractéristiques aromatiques de chacune d'entre elles. Les fractions 16 et 17 ont suscité un intérêt tout particulier du fait de leur grande complexité aromatique qui pouvait rendre de compte de la typicité du bouquet de vieillissement. Les expériences de reconstitutions aromatiques ont constitué une stratégie clé pour valider la pertinence sensorielle des fractions ainsi isolées. En effet, une analyse sensorielle par omission des fractions 16 et 17 a permis d'évaluer leur impact dans la perception globale des reconstitutions aromatiques issues des vins correspondants. D'autre part, la permutation de ces

mêmes fractions d'une reconstitution aromatique à l'autre a mis en évidence leur importance dans la reconnaissance par les dégustateurs de certaines des notes aromatiques caractéristiques des vins étudiés.

Plus particulièrement, les profils sensoriels ont mis en évidence la contribution de ces deux fractions dans les nuances menthées des vins rouges de Bordeaux. En effet, la substitution des fractions 16 et 17 du vin MX04, présentant un bouquet de vieillissement à caractère menthé, dans la reconstitution aromatique d'un vin non menthé, entraîne une augmentation de l'intensité de cette note aromatique. En revanche, dans le cas inverse (présence des fractions 16 et 17 d'un vin non menthé dans la reconstitution aromatique du vin MX04), aucune modification de cette note aromatique n'a pu être observée.

La stratégie de fractionnement et de reconstitutions aromatiques présentée dans ce chapitre nous a donc permis de conclure que les deux fractions 16 et 17 présentaient un profil chimique spécifique rendant compte plus particulièrement de l'intensité du descripteur « *menthe* » de l'arôme initial d'un vin rouge de Bordeaux, par ailleurs porteur d'une forte typicité du bouquet de vieillissement. Ainsi, en rendant accessible l'identification de(s) nouveau(x) composé(s) clé(s) du bouquet de vieillissement grâce à une analyse chimique approfondie et ciblée sur ces deux fractions, ce résultat ouvre des perspectives sur le décryptage de cet attribut aromatique de la typicité du bouquet de vieillissement.

## **CHAPITRE 3:** Caractérisation d'un composé associé à la nuance positive menthée des vins rouges de Bordeaux- Rôle particulier de la D,L-pipéritone

### **1. INTRODUCTION**

Une approche par fractionnement de l'extrait des vins et une étude comparative de reconstitutions aromatiques ont permis d'isoler deux fractions d'intérêt ayant un impact sensoriel dans la modulation de la note menthée, un des descripteurs aromatiques caractéristiques de la typicité du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux.

L'étude plus spécifique des fractions 16 et 17 ainsi sélectionnées constitue dès lors la deuxième étape nécessaire dans la caractérisation sensorielle et chimique des nuances menthées qui leur ont été associées. Dans ce cadre, la recherche et l'identification par GC-O dans ces deux fractions de zones odorantes porteuses de cette tonalité aromatique puis le couplage avec l'analyse GC-MS apparaît comme la méthodologie analytique la plus appropriée dans la recherche de marqueurs moléculaires responsables du descripteur « *menthe* » des vins rouges de Bordeaux.

Par ailleurs, afin de faciliter l'identification de ces composés aromatiques, différentes huiles essentielles ont été sélectionnées pour leurs caractéristiques olfactives apparentées au descripteur « *menthe* » ainsi que pour la perception somesthésique de fraîcheur qu'elles procuraient lors de leur olfaction directe. Ainsi, les fractions issues des extraits de ces huiles essentielles ont été analysées comparativement aux fractions d'intérêt identifiées dans le vin.

### **2. MATERIEL ET METHODES**

#### **2.1 Vin et huiles essentielles étudiés**

Le vin utilisé pour la recherche de marqueurs moléculaires associés à la note menthée est le vin MX04, étudié précédemment dans la mise en œuvre de reconstitutions aromatiques (Partie III - Chapitre 2, Tableau 23 page 127). Ce vin, d'appellation Margaux et de millésime 2004, présentait lors de sa dégustation un caractère aromatique dominé par des nuances de menthe et avait également été évalué comme l'un des meilleurs exemples de la typicité du bouquet de vieillissement. De plus, les différents profils sensoriels réalisés ont montré que ses fractions 16 et

17 étaient bien représentatives de ce descripteur (Partie III - Chapitre 2, paragraphe 3.4, page 132).

Les caractéristiques des quatre huiles essentielles analysées en parallèle de ce vin sont indiquées dans le tableau 30. Elles sont associées au descripteur « *menthe* » pour les huiles essentielles 1 et 2 issues respectivement de la menthe des champs (*Mentha arvensis* L.) et de la menthe poivrée (*Mentha piperita* L.), toutes deux appartenant à la famille des *Lamiaceae*. Les huiles 3 et 4 sont associées à un caractère de fraîcheur somesthésique. L'huile essentielle 3 provient d'eucalyptus radié (*Eucalyptus radiata* de la famille des *Myrtaceae*) et l'huile essentielle 4 de pin des montagnes (*Pinus pumilionis* de la famille des *Pinaceae*).

**Tableau 30.** Origine des huiles essentielles utilisées

Huiles essentielles		Fournisseur
1	Huile essentielle de menthe des champs	Pranarôm International (Ghislenghien, Belgique)
2	Huile essentielle de menthe poivrée	Pranarôm International (Ghislenghien, Belgique)
3	Huile essentielle d'eucalyptus radié	Le Comptoir Aroma (Herouville- Saint-Clair, France)
4	Huile essentielle de pin des montagnes	Le Comptoir Aroma (Herouville- Saint-Clair, France)

## 2.2 Procédé d'extraction des composés aromatiques volatils

### 2.2.1 Extraction du vin

Cinq cents millilitres de vin MX04 ont été successivement extraits par 80, 80 et 50 mL de dichlorométhane ( $\geq 99$  %, VWR Chemicals, Fontenay-sous-Bois, France) dans une fiole de 1 L. Chaque extraction s'est faite sous agitation magnétique à 700 tr/min pendant 15 minutes. Les phases organiques ont été recueillies, rassemblées et séchées sur sulfate de sodium anhydre ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). L'extrait obtenu a été concentré à l'aide d'un évaporateur rotatif jusqu'à environ 3 mL, puis sous flux d'azote jusqu'à un volume final de 1,25 mL.

### 2.2.2 Extraction des huiles essentielles

Pour chaque huile essentielle, 125  $\mu\text{L}$  ont été dilués dans 100 mL de solution hydroalcoolique à 12 % (v/v). Les solutions diluées ont ensuite été successivement extraites par 10, 10 et 5 mL de

dichlorométhane dans une fiole de 200 mL. Chaque extraction s'est faite sous agitation magnétique à 700 tr/min pendant 5 minutes. Comme pour le vin, les phases organiques ont été recueillies, rassemblées et séchées sur sulfate de sodium anhydre (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). L'extrait obtenu a été concentré à l'aide d'un évaporateur rotatif jusqu'à environ 3 mL, puis sous flux d'azote jusqu'à un volume final de 250 µL.

### **2.3 Fractionnement en chromatographie liquide des extraits organiques**

Les extraits organiques bruts du vin MX04 et d'huiles d'essentiels ont été fractionnés par chromatographie liquide selon le protocole opératoire décrit précédemment (Partie III - Chapitre 2, paragraphe 2.3, page 121). Seules les fractions 16 et 17 ont été retenues pour l'étude.

### **2.4 Extraction des fractions 16 et 17**

Les fractions ont été diluées dans de l'eau ultra pure (MilliQ, Millipore, Saint-Quentin en Yvelines, France) afin d'obtenir un titre alcoométrique de 12 % v/v. Chacune des fractions ont ensuite été extraites à trois reprises par le dichlorométhane, en utilisant 1 mL pour chaque extraction. Les phases organiques ont été recueillies, rassemblées et séchées sur sulfate de sodium anhydre (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), puis concentrées sous flux d'azote jusqu'à un volume final de 250 µL.

### **2.5 Analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à l'olfactométrie (GC-O)**

#### **2.5.1 Panel**

Quatre dégustateurs appartenant au panel 2 (Partie III – Chapitre 2, paragraphe 2.4.1.1, page 122), âgés de 30,7 ± 12,8 ans ont réalisé les analyses olfactométriques. Ces panélistes ont été recrutés sur la base de leur disponibilité. De plus, ils avaient été familiarisés avec les descripteurs étudiés lors des analyses sensorielles des reconstitutions aromatiques (Partie III - Chapitre 2) et étaient habitués au dispositif instrumental utilisé.

#### **2.5.2 Méthode d'analyse**

Le chromatographe utilisé est un HP-4890 (Agilent Technologies, Palo Alto, USA) équipé d'un système olfactométrique (SGE, Victoria, Australia). Deux colonnes capillaires ont été utilisées : une colonne polaire BP21 (SGE, 50 m, 0,32 mm de diamètre interne, 0,25 µm d'épaisseur de film), et une colonne apolaire HP5 (Agilent Technologies, 30 m, 0,25 mm de diamètre interne,

0,25  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de film). Le volume d'extrait organique injecté était de 2  $\mu\text{L}$  et la température de l'injecteur de 250 °C. La température du four était de 40 °C pendant 1 minute suivie d'une programmation de 3 °C /min jusqu'à 220 °C. L'isotherme finale était maintenue durant 20 minutes.

Le gaz vecteur était l'hydrogène (Linde, France) et une pression de 15 psi était appliquée en tête de colonne. Afin d'éviter une déshydratation nasale au niveau du port olfactométrique, le flux de gaz chromatographique était combiné avec de l'azote humidifié.

## **2.6 Analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS)**

Deux chromatographes dont les phases stationnaires étaient de polarité différente ont été utilisés pour l'analyse en GC-MS. Le premier chromatographe était un HP 7890A (Agilent Technologies, Palo Alto, USA) couplé à un spectromètre de masse 5975c fonctionnant en impact électronique avec analyse conduite par un analyseur quadripole soit en mode balayage (SCAN), soit spécifique aux ions  $m/z$  sélectionnés (SIM). Deux microlitres d'extrait organique ont été injectés sur une colonne polaire BP21 (SGE, 50 m, 0,32 mm de diamètre interne, 0,25  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de film) en mode split-splitless (temps de fermeture : 60 s). La température de l'injecteur était de 250°C. Le gaz vecteur était de l'hélium N55 (Linde, France) avec une pression en tête de colonne de 7 psi.

Le second chromatographe était un HP 6890N (Agilent Technologies, Palo Alto, USA) couplé à un spectromètre de masse 5973i fonctionnant en impact électronique avec une analyse conduite par un analyseur quadripole en mode SCAN et SIM. Deux microlitres d'extrait organique ont été injectés sur une colonne apolaire HP5 (Agilent Technologies, 30 m, 0,25 mm de diamètre interne, 0,25  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de film) en mode split-splitless (temps de fermeture : 60 s). La température de l'injecteur était de 250°C. Le gaz vecteur était de l'hélium N55 (Linde, France) avec une pression en tête de colonne de 7 psi.

Pour les deux chromatographes et les deux types de colonnes utilisées, la programmation en température du four était identique à celle décrite pour l'analyse GC-O (Partie III – Chapitre 3, paragraphe 2.5.2, page 140).

## **2.7 Détermination des Indices Linéaires de Rétention (ILR)**

Les indices linéaires de rétention (ILR), appelés aussi indices de Kovats, ont été déterminés à partir du temps de rétention d'alcane linéaires (Kovats, 1958). Ils ont été obtenus en injectant une solution d'alcane  $\text{C}_8$  à  $\text{C}_{20}$  (Sigma-Aldrich, Saint-Quentin Fallavier, France) dans les mêmes



conditions analytiques que l'extrait à analyser. A partir du temps de rétention de chaque composé, son ILR a été calculé en appliquant la formule suivante :

$$ILR = 100 \times \frac{t_{R(\text{composé})} - t_{R(\text{alcane précédent})}}{t_{R(\text{alcane suivant})} - t_{R(\text{alcane précédent})}} + 100 \times C_n$$

où  $C_n$  représente le nombre d'atomes de carbone de l'alcane précédent et  $t_R$  le temps de rétention chromatographique.

### 3. RESULTATS-DISCUSSION

#### 3.1 Recherche par GC-O de zones odorantes associées à la note menthée dans les fractions 16 et 17 de l'extrait de vin

La mise en évidence par reconstitutions aromatiques de l'impact sensoriel des fractions 16 et 17 dans l'expression du descripteur « *menthe* » nous a conduit à rechercher au sein de ces fractions la présence de zones odorantes (notées ZO) représentatives de composés volatils associés à cette odeur. Ainsi, les extraits organiques des fractions 16 et 17 obtenues à partir du vin MX04 ont été analysés à la fois sur une colonne polaire (BP21) et sur colonne apolaire (HP5). La compilation des aromagrammes obtenus par les quatre personnes recrutées pour l'analyse GC-O a conduit à la mise en évidence, sur les deux types de phases stationnaires, de plusieurs zones odorantes évoquant la note menthée.

L'analyse GC-O sur colonne polaire BP21 présente 21 zones odorantes pour l'extrait de la fraction 16, et 16 zones odorantes pour celui de la fraction 17. Parmi elles, une zone odorante (ZO1, ILR 1698-1714) est détectée dans les deux fractions 16 et 17 (Tableau 31).

La présence de la ZO1 identifiée sur colonne polaire (BP21) a été confirmée sur colonne apolaire (HP5). En effet, une zone odorante présentant les mêmes descripteurs aromatiques a été observée dans les fractions 16 et 17 à un ILR compris entre 1248 et 1250 sur colonne HP5. De plus, deux autres zones odorantes ZO2 et ZO3 ont été détectées sur colonne apolaire. La ZO2 est présente dans la fraction 16 à un ILR de 1593 et la ZO3 dans la fraction 17 à un ILR de 1276 (Tableau 32).

**Tableau 31.** Zones odorantes détectées par GC-O sur **colonne polaire BP21** dans les extraits organiques des fractions 16 et 17 du vin MX04

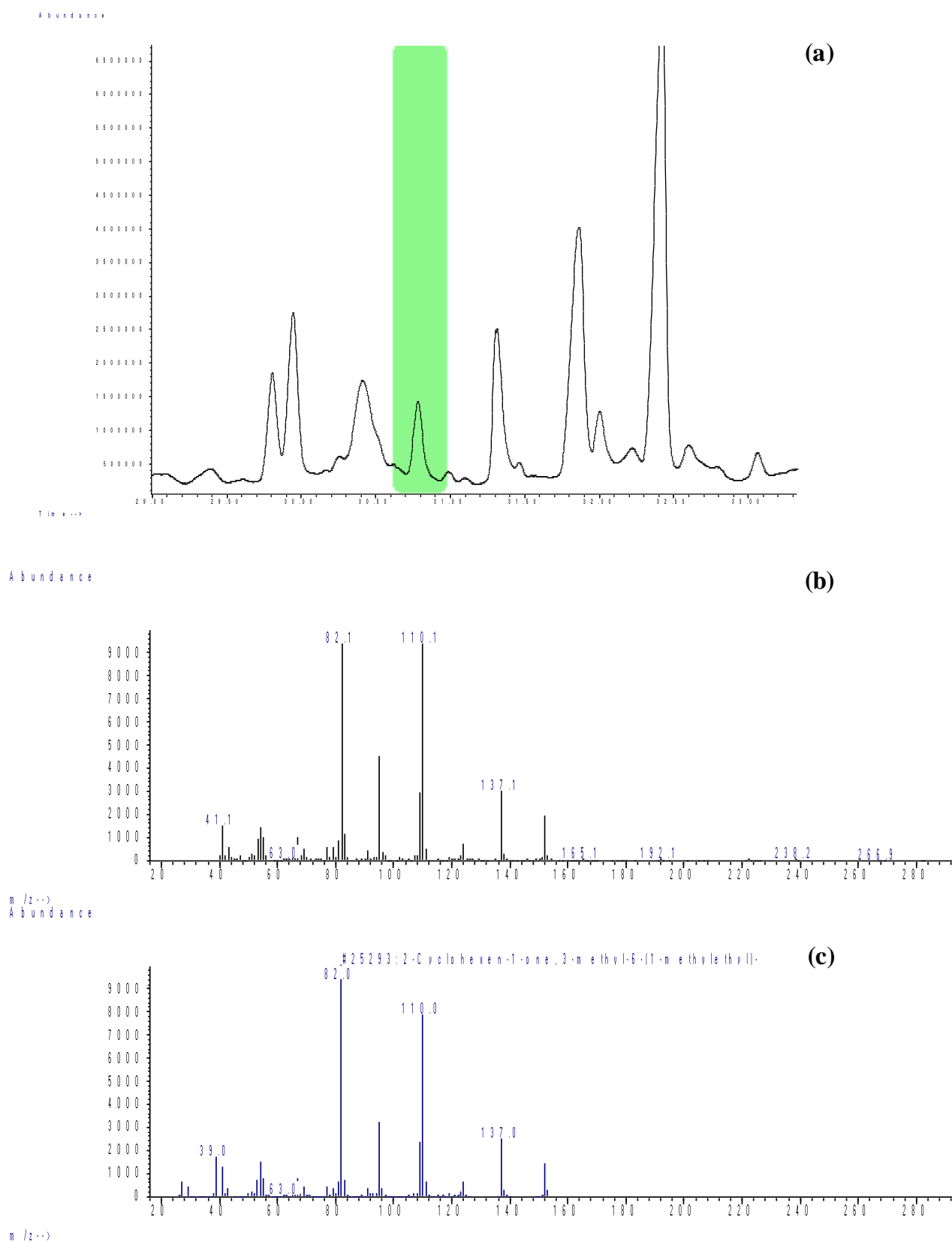
FRACTION 16			FRACTION 17		
T <sub>R</sub> (min)	ILR	Descripteur	T <sub>R</sub> (min)	ILR	Descripteur
7,1	1164	végétal, floral	6,7	1150	végétal, herbe coupée
7,5	1178	solvant	7,9	1192	anis
9,5	1240	plastique			
11,2	1287	buis, pipi de chat	11,1	1283	fruité, épicé
11,7	1300	métallique, champignon	11,5	1294	champignon, terreux
13,0	1333	beurre	13,6	1348	floral, rose
14,5	1371	végétal, herbacé			
15,5	1396	champignon	15,4	1393	pomme de terre
			16,5	1420	grillé, fumé
17,5	1445	pomme de terre	17,6	1447	végétal, soufré
19,5	1494	métallique, iodé			
			22,1	1558	épicé, boisé, réglisse
23,8	1601	fumée			
24,4	1616	champignon			
27,6	<b>1698</b>	<b>menthe poivrée (ZO1)</b>	27,6	<b>1698</b>	<b>mentholé, frais, menthe poivrée (ZO1)</b>
27,9	<b>1706</b>	<b>menthe poivrée, épicé (ZO1)</b>			
28,2	<b>1714</b>	<b>anis (ZO1)</b>	28,1	<b>1711</b>	<b>anis (ZO1)</b>
30,5	1775	grillé			
32,8	1840	épicé	32,3	1825	grillé, phénol
			33,8	1867	lacté, crème, vanille
34,8	1896	rose, vanille	34,8	1895	floral, rose
36,0	1929	fumée	36,4	1942	biscuit, noix de coco
40,2	2052	brulé			

T<sub>R</sub> : temps de rétention ; ILR : indice linéaire de rétention

**Tableau 32.** Zones odorantes détectées par GC-O sur **colonne apolaire HP5** dans les extraits organiques des fractions 16 et 17 du vin MX04

FRACTION 16			FRACTION 17		
T <sub>R</sub> (min)	ILR	Descripteur	T <sub>R</sub> (min)	ILR	Descripteur
3,2	858	noisette	2,8	832	fruité, tabac
			5,0	953	herbe coupée
6,0	971	buis, pipi de chat			
6,2	976	végétal			
6,6	990	champignon	6,6	990	champignon
7,0	1004	végétal, plastique, poivre	7,5	1015	végétal
8,5	1042	épicé, floral	8,8	1050	floral
9,4	1065	grillé			
			10,7	1098	iodé, marin
10,1	1125	champignon	11,8	1125	rose fanée
			12,9	1149	métallique
13,1	1152	métallique, poivré			
			14,1	1176	phénol
			15,8	1215	plastique
			17,0	<b>1248</b>	<b>menthe, anis, frais, épicé (ZO1)</b>
17,4	<b>1250</b>	<b>végétal, frais, menthe (ZO1)</b>	17,4	<b>1250</b>	<b>anisé, frais (ZO1)</b>
			18,0	1264	floral
			18,5	<b>1276</b>	<b>mentholé, frais (ZO3)</b>
19,3	1293	noix de coco, poivré			
20,8	1327	floral, agrumes	20,3	1316	floral, noix de coco
			22,3	1362	compote, fruits rouges
26,5	1461	floral, épicé, fruité	26,2	1454	floral, fumée, épicé
29,3	1530	vanille, épicé			
32,1	<b>1593</b>	<b>frais, eucalyptus (ZO2)</b>			
			36,6	1720	épicé
42,6	1893	épicé, fruité			
			45,6	1984	torréfié
54,0	2239	empyreumatique			

T<sub>R</sub> : temps de rétention ; ILR : indice linéaire de rétention



**Figure 26.** (a) Chromatogramme obtenu sur colonne polaire BP21 dans la fraction 17 de l'huile essentielle de menthe poivrée: focus sur le pic chromatographique du composé inconnu correspondant à la ZO1 (analyse SCAN) (b) Spectre de masse du composé inconnu dans la fraction 17 de l'huile essentielle de menthe poivrée (c) Spectre de masse de la 3-méthyl-6-(1-méthyléthyl)-2-cyclohexenone ou D,L-pipéritone identifiée selon la base de données spectrales NIST 2011

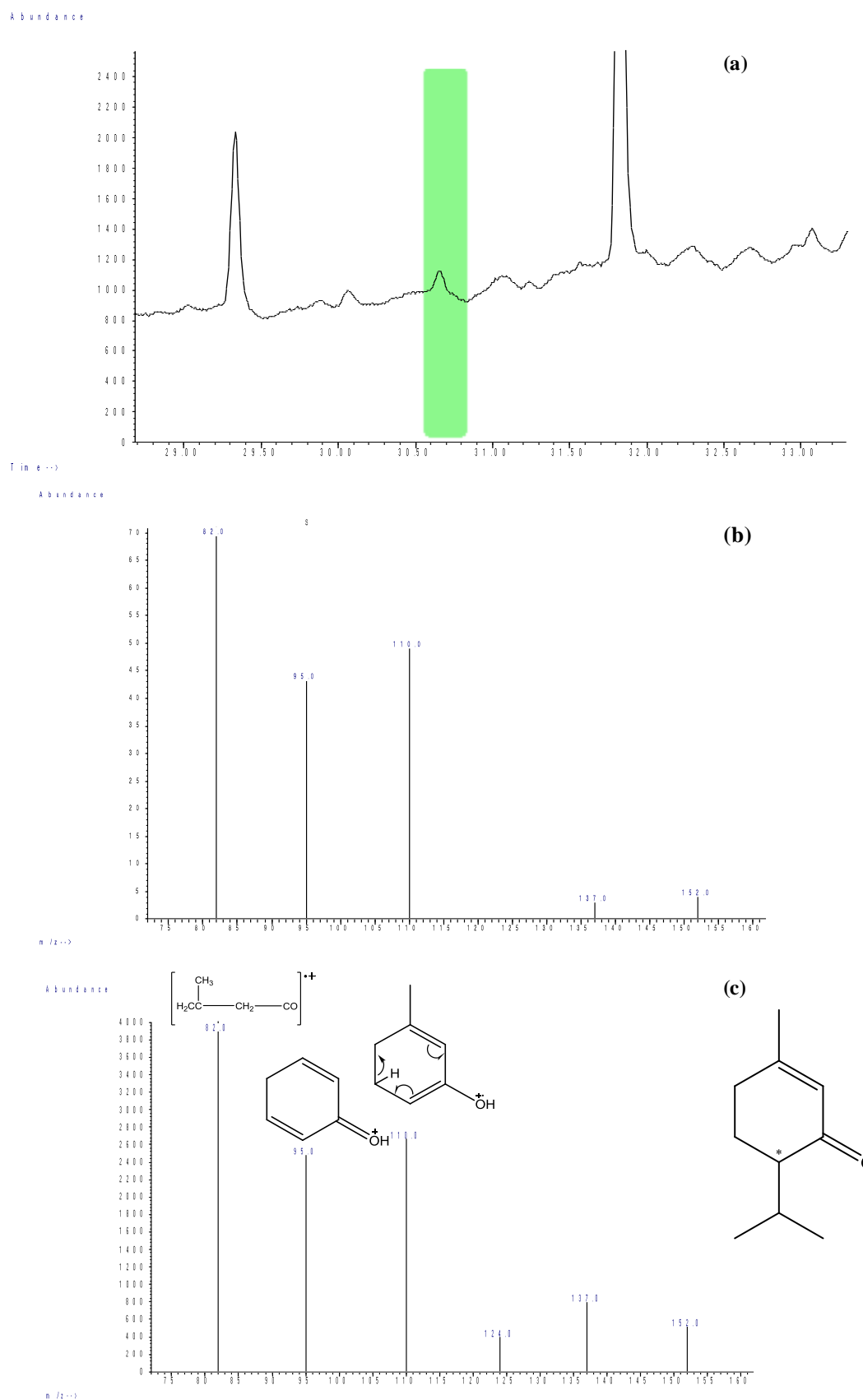
### 3.2 Analyse par GC-MS des fractions 16 et 17 obtenues à partir des extraits organiques de vin et d'huiles essentielles

Dans la suite de l'étude, nous nous sommes focalisés sur l'identification de composé(s) chimique(s) associé(s) à la ZO1. En effet cette zone odorante est particulièrement intéressante car elle correspond à la note aromatique menthée retenue lors de la mise en œuvre des reconstitutions aromatiques et elle a de plus été détectée dans les deux fractions analysées avec deux colonnes de polarité différente. Néanmoins, l'analyse GC-MS sur colonnes BP21 et HP5 en mode SCAN des fractions 16 et 17 de l'extrait de vin n'a pas permis d'associer directement la ZO1 à un pic chromatographique. L'extrait brut du vin a également été analysé en mode SCAN, mais là encore, aucun pic chromatographique relatif à cette zone odorante n'a pu être détecté.

Par conséquent, afin de faciliter l'identification de composés aromatiques, nous avons orienté nos recherches vers l'étude des fractions 16 et 17 obtenues à partir des quatre huiles essentielles de menthe, d'eucalyptus et de pin dont l'arôme global était identique ou se rapprochait de la note aromatique étudiée (Tableau 30). Nous avons formulé l'hypothèse selon laquelle si la ZO1 était également retrouvée dans ces fractions, il serait possible que le composé responsable soit présent en plus forte concentration dans les huiles essentielles, en comparaison avec celle susceptible d'être trouvée dans le vin.

L'analyse GC-O sur colonnes BP21 et HP5 des fractions 16 et 17 obtenues à partir des quatre huiles essentielles sélectionnées a effectivement permis de retrouver la ZO1 aux mêmes indices linéaires de rétention que ceux identifiés dans les fractions obtenues à partir de l'extrait de vin (ILR entre 1698 et 1714 sur colonne BP21 ; ILR entre 1248 et 1250 sur colonne HP5).

L'analyse GC-MS en mode SCAN sur les deux types de colonnes des fractions F16 et F17 provenant des quatre huiles essentielles a également permis de détecter un pic chromatographique présent à des indices linéaires de rétention identiques à ceux de la ZO1. Dans tous les cas, le spectre de masse obtenu s'est révélé identique présentant une série d'ions à  $m/z$  54 ; 82 (pic de base) ; 95 ; 110 ; 124 ; 137 et 152. L'interprétation du spectre de masse, guidée par la banque de données spectrales NIST 2011, a alors permis d'identifier à 95 % de probabilité la 3-méthyl-6-(1-méthyléthyl)-2-cyclohexenone, plus communément appelé 3-carvomenthénone ou pipéritone ( $C_{10}H_{16}O$ , CAS du mélange racémique : 89-81-6) (Figure 26) dont l'interprétation du spectre a pu être confirmée grâce aux travaux de Thomas *et al.* (1967).



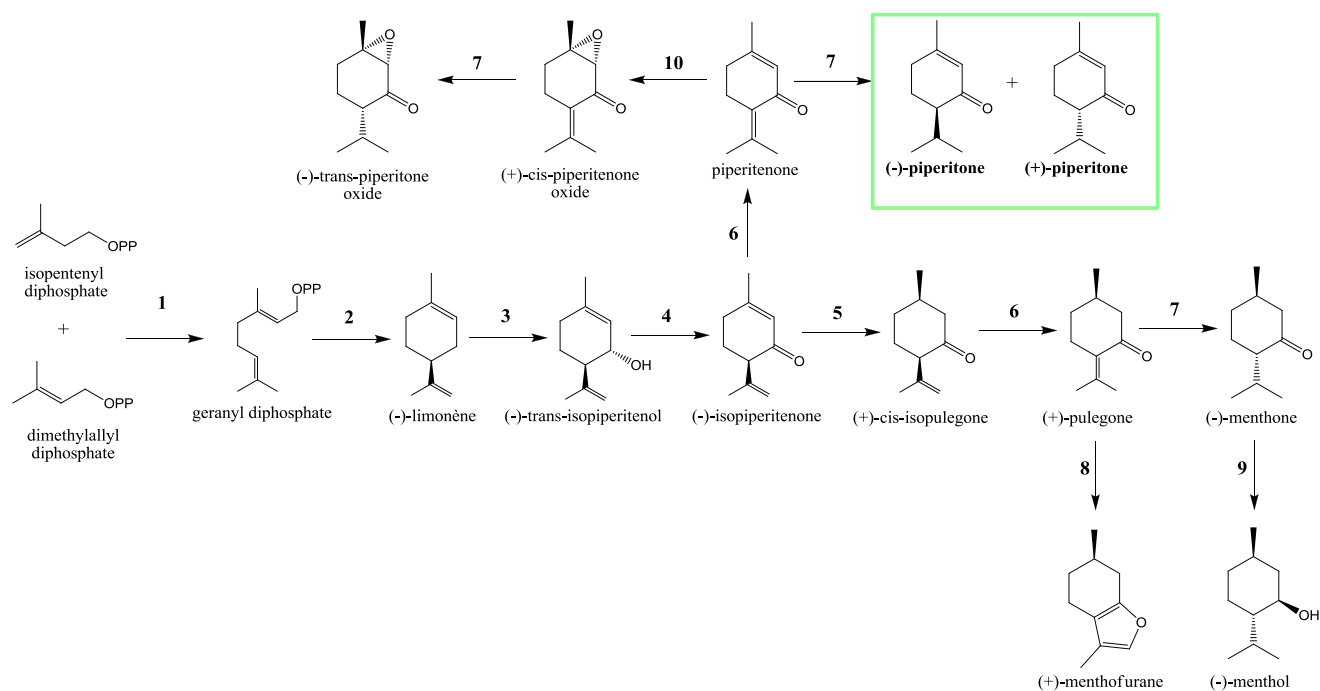
**Figure 27.** (a) Chromatogramme obtenu sur colonne polaire BP21 dans la fraction 17 de l'extrait de vin : focus sur le pic chromatographique de la D,L-pipéritone (b) Spectre de masse de la D,L-pipéritone obtenu à partir de la fraction 17 de l'extrait de vin (analyse SIM) (c) Spectre de masse de la D,L-pipéritone obtenu à partir du produit de référence (analyse SCAN), interprétation et structure chimique de la D,L-pipéritone

### 3.3 Identification de la D,L-pipéritone dans les fractions 16 et 17 du vin

A partir de ce résultat, nous avons repris l'analyse de la ZO1 identifiée dans les fractions 16 et 17 de l'extrait de vin par GC-MS mais en recherchant sélectivement les ions caractéristiques du spectre de la pipéritone ( $m/z = 82 ; 95 ; 110 ; 124 ; 137$  et  $152$ ) en mode SIM afin de valider ou non la présence de ce composé dans le vin. Un pic chromatographique a alors pu être détecté à un ILR de 1701 sur colonne BP21 et 1254 sur colonne HP5. Les indices linéaires de rétention de ce composé détecté ainsi que ceux correspondant à la pipéritone identifiée dans les fractions des quatre huiles essentielles et ceux de la pipéritone de référence (D,L-pipéritone racémique, de pureté 92 %, Chemos, Regenstauf, Allemagne) sont présentés dans le tableau 33. La comparaison du spectre de masse obtenu avec celui du composé de référence nous a permis de confirmer que la D,L-pipéritone était bien responsable de la zone odorante ZO1 identifiée dans les fractions 16 et 17 de l'extrait organique de vin (Figure 27).

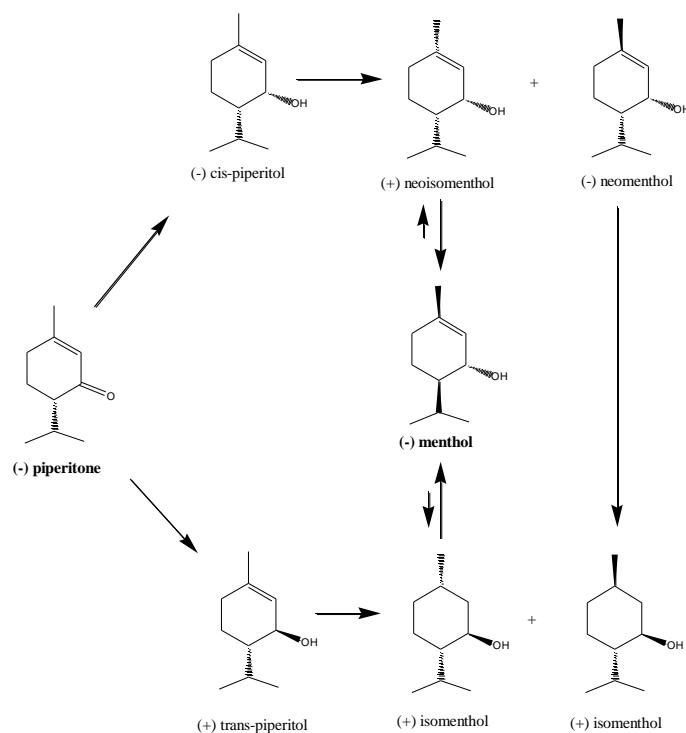
**Tableau 33.** Comparaison des Indices Linéaires de Rétention obtenus en GC-O et GC-MS sur colonne BP21 et HP5 du pic correspondant à la ZO1 dans les fractions 16 et 17 des extraits organiques de vin, d'huiles essentielles, et de la D,L-pipéritone de référence

		Indices Linéaires de Rétention (ILR)	
		Colonne BP21	Colonne HP5
GC-O	Zone Odorante ZO1	1698-1714	1248-1250
GC-MS	Analyse SIM		
	Extrait de vin	1701	1254
	Huile essentielle de menthe des champs	1697	1254
	Analyse SCAN		
	Huile essentielle de menthe poivrée	1710	1252
	Huile essentielle d'eucalyptus	1713	1252
	Huile essentielle de pin	1699	1254
	Composé de référence de la D,L-pipéritone (CAS 89-81-6)	1705	1255



**Figure 28.** Principales voies de biosynthèse des monoterpènes dans la menthe poivrée (d'après Mahmoud & Croteau, 2003)

Les enzymes responsables sont les suivantes : (1) geranyl diphosphate synthase ; (2) (-)-limonène synthase ; (3) cytochrome P450 (-)-limonène-3-hydroxylase ; (4) (-)-trans-isopipériténol déhydrogénase ; (5) (-)-isopipériténone réductase ; (6) (-)-cis-isopulegone isomérase ; (7) (-)-PR ; (8) cytochrome P450 (+)-MFS ; (9) (-)-menthone réductase ; (10) terpénoïde époxydase. OPP correspond au motif diphosphate.



**Figure 29.** Voie de synthèse du (-) menthol à partir de la (-)L-pipéritone (d'après Leffingwell & Schackelford, 1974)



La pipéritone est un monoterpène cyclique cétone qui possède une odeur décrite dans la littérature comme « *herbacée* », « *menthée* » et « *camphrée* » (Luebke, 1994). Elle est présente dans les huiles essentielles de plantes aromatiques et principalement de l'eucalyptus (Nigan *et al.*, 1963 ; Chalchat *et al.*, 1997 ; Delaquis *et al.*, 2002 ), des plantes de la famille des *Lamiaceae* (menthe) (Teci *et al.*, 2010) et des *Ponaceae* (citronnelle, verveine) (Nigan *et al.*, 1963).

La composition chimique de l'huile essentielle de *Mentha pulegium* (ou « menthe pouliot ») a notamment fait l'objet de plusieurs études (Naves, 1943 ; Mahnoubi & Haghi, 2008 ; Stoyanova *et al.*, 2011). Elle est caractérisée par la présence majoritaire de cétones possédant un squelette menthanique dont, en fonction de l'origine géographique de la plante, la pipéritone peut être l'un des composés dominants (70 % en Autriche (Zwaving & Smith, 1971) et 38 % en Iran (Aghel *et al.*, 2004 ; Mahboubi & Haghi, 2008). Plus récemment, la pipéritone a aussi été identifiée dans la mangue (Pino *et al.*, 2005) .

Si de nombreuses données relatives à la présence de monoterpènes dans les vins sont disponibles (Mateo & Jimenez, 2000 ; Rocha *et al.*, 2007 ; Canuti *et al.*, 2009 ; Robinson *et al.*, 2014) et alors que d'autres monoterpènes cétones tels la menthone et l'isomenthone (descripteur aromatique « *menthe* »), et la carvone (descripteur aromatique « *menthe* », « *réglisse* ») ont été étudiés (Robinson *et al.*, 2011b), la pipéritone, n'avait, quant à elle, jamais été associée au caractère positif menthé des vins rouges vieux de Bordeaux.

La voie de biosynthèse de la pipéritone est apparentée à celle du (-)-menthol qui a été très étudiée dans la menthe poivrée (*Mentha piperita*) (Gershenzon *et al.*, 1989 ; McCaskill *et al.*, 1992 ; Croteau & Gershenzon, 1994 ; Gershenzon *et al.*, 2000 ; McConkey, *et al.*, 2000 ; Mahmoud & Croteau, 2003).

Cette voie de biosynthèse conduit dans cette famille de plantes à plusieurs monoterpènes, comme l'illustre le schéma de la Figure 28.

Les précurseurs initiaux de cette biosynthèse sont l'isopentenyl diphosphate (IPP) et le diméthylallyl diphosphate (DMAPP). Ils sont condensés par les isoprényl diphosphate synthases pour conduire au 2E-géranyl diphosphate, lui-même substrat du large groupe enzymatique des terpènes synthases (TPS) conduisant à différents terpénoïdes (monoterpènes et sesquiterpènes) (Nagegowda, 2010).

En ce qui concerne *Vitis vinifera*, Martin *et al.* (2010) ont montré l'existence d'une large famille de gènes codant pour des TPS. Au moins 39 TPS ont ainsi pu être fonctionnellement caractérisés et associées à 21 monoterpènes et 47 sesquiterpènes différents (Martin *et al.*, 2012). De ces

données, nous pouvons déduire que la biosynthèse de la pipéritone dans la vigne est tout à fait plausible.

D'un point de vue structural, la pipéritone comporte un carbone asymétrique (carbone C6) et se présente donc sous deux formes énantiomères (L et D) décrites dans les plantes.

La *dextro*-pipéritone ((+) D) est de configuration 6S. C'est l'énantiomère trouvé dans les feuilles d'eucalyptus et dans la menthe (Elaissi *et al.*, 2010). Il a une note olfactive mentholée de type menthe poivrée. La *laevo*-pipéritone ((-) L) est de configuration 6R et a été isolée d'une variété d'épicéa appelé « *Sitka spruce* » (Hrutfiord *et al.*, 1974). Son odeur est décrite comme menthée, de type menthe poivrée, de façon assez analogue à l'isomère D.

En milieu basique, une énoisation peut se produire conduisant à une forme éno et achirale de la pipéritone. D'autre part, la pipéritone est utilisée comme molécule de départ dans la synthèse du menthol (Figure 29). Dans ce cadre, sa principale source provient de l'huile essentielle de feuilles d'eucalyptus d'Australie et/ou d'Afrique du sud qui en sont particulièrement riches.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à d'autres terpènes présentant un caractère menthé, de structure proche de la pipéritone et dont les ILR rapportés dans la littérature se rapprochaient de ceux associés à la ZO1 et pouvaient présenter également des analogies dans leur spectre de masse avec les ions repérés dans cette zone odorante.

En travaillant en mode SIM en parallèle dans les fractions 16 et 17 du vin et des huiles essentielles, nous avons sélectivement recherché les ions caractéristiques de la carvone déjà identifiée dans le vin (Robinson *et al.*, 2011b) et dont les ILR publiés étaient de 1715 et 1253 sur colonne polaire et apolaire respectivement (Davies, 1990 ; Jordan *et al.*, 2002).

La présence d'autres composés chimiquement apparentés, comme la 2,6,6-triméthyl-4-cycloheptadiénone (ou eucarvone) identifiée dans les fractions d'huile essentielle de pin à un ILR de 1245 sur colonne apolaire (Pino *et al.*, 2005) et la 3-isopropyl-6-méthyl-2-cyclohexénone (ou carvénone), isomère de position de la pipéritone et dont le spectre de masse était proche de celui obtenu pour la pipéritone (ions  $m/z$  = 67 ; 95 ; 110 (100 %) et 152, mais absence du pic de base de la D,L-pipéritone  $m/z$ = 82) ont également été spécifiquement recherchés dans les fractions de vin. Cependant, aucune correspondance en GC-O et GC-MS entre ces composés et la zone odorante ZO1 n'a pu être établie, ni même avec les zones odorantes ZO2 et ZO3 identifiées sur colonne apolaire HP5 (Tableau 32).

## 4. CONCLUSION

L'étude ciblée par GC-O des fractions 16 et 17 isolées grâce au travail préalable de reconstitution aromatique sur l'expression du descripteur « *menthe* » a constitué la première étape de notre travail de recherche de marqueurs chimiques de cet arôme dans les vins rouges de Bordeaux. L'identification d'une zone odorante présentant cette tonalité aromatique dans les deux fractions issues d'un vin typique du bouquet de vieillissement et caractérisé par une note menthée d'intensité élevée dans son profil sensoriel, a été faite au moyen de deux colonnes chromatographiques de polarités différentes.

Cette zone odorante, évoquant des nuances de menthe poivrée, d'épices, d'anis et donnant une sensation somesthésique de fraîcheur, a pu également être détectée aux mêmes indices linéaires de rétention dans les fractions 16 et 17 obtenues à partir de quatre huiles essentielles sélectionnées pour leurs caractéristiques olfactives apparentées au descripteur « *menthe* » mais aussi pour la perception de fraîcheur qu'elles procuraient lors de leur olfaction directe.

L'analyse comparative en GC-MS des fractions 16 et 17, issues de ces quatre huiles essentielles et du vin sélectionné, a permis, dans cette zone odorante, de mettre en évidence et de caractériser la D,L-pipéritone.

Par analogie avec sa biosynthèse décrite dans d'autres plantes aromatiques (Mahmoud & Croteau, 2003 ; Nagegowda, 2010), l'origine de la D,L-pipéritone dans le raisin peut résulter de la voie de biosynthèse classique des monoterpènes volatiles et, par définition, serait d'origine variétale. Ce point mériterait néanmoins des recherches spécifiques à la fois pour caractériser les précurseurs de ce composé dans les baies ainsi que pour étudier sa conservation dans les vins au cours des étapes de vinification et plus spécifiquement de vieillissement en bouteille.

Dans ce cadre, il serait également intéressant de pouvoir distinguer les deux énantiomères de la D,L-pipéritone pour en évaluer sélectivement l'impact.

La présence de la D,L-pipéritone détectée dans un vin d'appellation Margaux, sélectionné à la fois pour son appartenance à la typicité du bouquet de vieillissement mais aussi pour son caractère menthé, est intéressante et ouvre indiscutablement des pistes de recherche quant à l'impact positif de ce composé dans l'expression aromatique des vins rouges de Bordeaux en lien avec certains paramètres de terroir, comme par exemple l'origine géographique des vins.

Néanmoins, l'étude de son impact organoleptique, et sa quantification dans les vins rouges de Bordeaux constitue une étape préalable nécessaire et importante pour évaluer la contribution de la D,L-pipéritone dans l'expression aromatique du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux. Cette étape sera développée dans le chapitre suivant de ce manuscrit.

## **CHAPITRE 4 : Quantification et impact organoleptique de la D,L-pipéritone dans les vins rouges de Bordeaux**

### **1. INTRODUCTION**

L'approche sensorielle *via* différentes reconstitutions aromatiques puis l'analyse chimique ciblée sur les fractions 16 et 17 nous a permis d'identifier pour la première fois dans un vin la D,L-pipéritone comme un composé aromatique potentiellement responsable du descripteur « *menthe* » perçu positivement dans certains vins rouges de Bordeaux présentant un bouquet de vieillissement.

Son rôle dans la perception sensorielle de ces vins doit être cependant approfondi. Ainsi, sa quantification dans les vins étudiés, l'étude de son impact organoleptique sur leur arôme ainsi que sa contribution à la typicité du bouquet de vieillissement seront les objectifs de ce chapitre.

### **2. MATERIEL ET METHODES**

#### **2.1 Vins analysés**

La série de vins analysés était constituée de 24 des 30 vins rouges étudiés lors de la définition sensorielle du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux (Partie II - Chapitre 2) dont les millésimes étaient compris entre 1994 et 2005. Sur ces vins ont également été réalisés les dosages de plusieurs familles de composés aromatiques volatils (Partie III - Chapitre 1).

#### **2.2 Méthode de quantification de la pipéritone par HS-SPME-GC-MS**

La D,L-pipéritone a été dosée par la méthode en HS-SPME-GC-MS utilisée pour la quantification des terpènes et C13-norisoprénoides (Antalick *et al.*, 2015a). Quelques modifications ont néanmoins été apportées.

L'étalon interne utilisé était le D-camphre (>97 %, Merck, Fontenay-sous-Bois, France). Vingt microlitres de la solution d'étalon interne (1 mg/L en solution alcoolique 100 %) ont été ajoutés à un flacon SPME contenant 3 g de NaCl, 5 mL de vin et 5 mL d'eau ultra pure (MilliQ, Millipore, Saint-Quentin en Yvelines, France). Les conditions d'extraction en HS-SPME étaient identiques à

la méthode décrite précédemment pour l'analyse des terpènes et C13-norisoprénoides (Partie III - Chapitre 1, paragraphe 2.4.4, page 97). Les conditions de séparation et de détection sont présentées dans le Tableau 34. La D,L-pipéritone a été détectée en mode SIM en sélectionnant les ions  $m/z$  82 ; 95 et 110 et a été quantifiée avec l'ion  $m/z$  82 (pic de base du spectre de masse de la pipéritone). L'étalon interne a été détecté avec les ions  $m/z$  81 et 108 et quantifié avec l'ion  $m/z$  108.

Des gammes étalon (de 80 ng/L à 10 µg/L) ont été réalisées à partir de la D,L-pipéritone racémique (pureté : 92 %, Chemos, Regenstauf, Allemagne). La répétabilité, le recouvrement, la limite de détection et de quantification ont été déterminés.

**Tableau 34.** Conditions d'extraction et d'analyse pour le dosage de la D,L-pipéritone

<b>Appareil : HP 7890A (Agilent Technologies)</b>		
<b>HS-SPME</b>	Adsorption	Fibre utilisée DVB/CAR/PDMS d'épaisseur de film 50/30 µm, longueur 1 cm Adsorption à 40 °C pendant 30 min avec une vitesse d'agitation de 500 tr/min
	Désorption et injection	Température injecteur : 250 °C Désorption pendant 1 min, injecteur en mode split-splitless (60 s)
<b>GC-MS</b>	Colonne chromatographique	BP21, SGE, 30 m, 0,32 mm (d.i), 0,25 µm (e.f.)
	Programme de température	40 °C pendant 5 minutes puis 3 °C/min jusqu'à 120°C (1 min) puis 12°C/min jusqu'à 220 °C, isotherme finale 15 min
	Pression en tête de colonne	7 psi
	Détection	Spectrométrie de masse (5975c), impact électronique (70 eV), température : 280 °C, mode d'acquisition : SIM

## 2.3 Analyse sensorielle

### 2.3.1 Paramètres généraux de dégustation

Le panel 2 recruté pour l'étude des diverses reconstitutions aromatiques (Partie III - Chapitre 2, paragraphe 2.4.1.1, page 122) a réalisé l'ensemble des tests sensoriels associés à ce chapitre. Les conditions de dégustations étaient similaires à celles décrites précédemment (Partie III - Chapitre 2, paragraphe 2.4.1.2, page 122).

### 2.3.2 Reconstitutions aromatiques à partir d'extraits de vin

#### 2.3.2.1 *Extraction et fractionnement par chromatographie liquide*

Cent millilitres de vin ont été extraits et fractionnés par chromatographie liquide selon le protocole opératoire précédemment décrit (Partie III - Chapitre 2, paragraphes 2.2 et 2.3, page 121).

Le vin MX04 (appellation Margaux, millésime 2004) utilisé ici pour les reconstitutions aromatiques est le même que celui décrit précédemment, tant pour l'étude initiale des reconstitutions aromatiques que pour l'identification de la D,L-pipéritone (Partie III – Chapitres 2 & 3).

#### 2.3.2.2 *Profils sensoriels*

Des profils sensoriels ont été établis par le panel 2 pour les différentes reconstitutions aromatiques réalisées à partir des fractions obtenues par chromatographie en phase liquide du vin MX04 et du composé de référence de la D,L-pipéritone. L'intensité du descripteur « menthe » a été évaluée au moyen d'une échelle continue, bornée à gauche par le terme « peu intense » et à droite par le terme « très intense ». Afin de valider les résultats obtenus, chaque profil sensoriel a été dupliqué. La fiche de dégustation utilisée est présentée en Annexe 14.

Les diverses reconstitutions aromatiques ont été réalisées en solution hydroalcoolique (12 %, v/v) et sont présentées dans le Tableau 35.

**Tableau 35.** Profils sensoriels réalisés sur les différentes reconstitutions aromatiques du vin MX04

Echantillons comparés		
RA <sub>tot</sub> <sup>a</sup>	RA <sub>tot</sub> – [F16+F17] <sup>b</sup>	RA <sub>tot</sub> – [F16+F17] + pipéritone <sup>c</sup>

<sup>a</sup> RA<sub>tot</sub> : Reconstitution Aromatique totale (fractions 1 à 25)

<sup>b</sup> RA<sub>tot</sub> – [F16+F17] : Reconstitution Aromatique partielle (fractions 1 à 15 + fractions 18 à 25)

<sup>c</sup> RA<sub>tot</sub> – [F16+F17] + pipéritone: ajout de la D,L-pipéritone dans la reconstitution aromatique partielle aux concentrations apportées par les fractions 16 et 17 du vin MX04

### 2.3.3 Influence du niveau de concentration de la D,L-pipéritone sur le caractère menthé des vins

L'impact de la D,L-pipéritone dans la note menthée des vins a été déterminé par un test de classement (NF ISO 8587 : 2006). Cinq échantillons de 25 mL à niveaux de concentration croissante en D,L-pipéritone ajoutée dans un vin rouge de Bordeaux (125 ng/L ; 250 ng/L ; 500 ng/L ; 1000 ng/L et 2000 ng/L) ont été présentés au panel. Ces niveaux de concentrations étaient

du même ordre de grandeur que ceux quantifiés dans les vins. Les panélistes devaient classer les échantillons dans l'ordre croissant selon le descripteur aromatique « *menthe* », du moins intense vers le plus intense. L'ordre de présentation des échantillons était spécifique à chaque panéliste. La fiche de dégustation utilisée est présentée en Annexe 15.

## **2.4 Analyses statistiques**

### **2.4.1 Données chimiques**

Les données chimiques relatives à la D,L-pipéritone ont été également analysées en utilisant un test non-paramétrique de Kruskal-Wallis (procédure de Steel-Dwass-Crichlow-Fligner, p-value <0,05), basé sur les trois groupes de vins identifiés selon leur appartenance à la typicité du bouquet de vieillissement (bons exemples, mauvais exemples et exemples intermédiaires).

Une analyse par régression PLS (Partial Least Squares) appliquée à l'ensemble des résultats de dosages a été réalisée, de manière similaire à celle décrite précédemment (Partie III - Chapitre 1, paragraphe 3.2, page 109).

L'ensemble du retraitement statistique a été effectué à l'aide du logiciel XLSTAT 2015 version 17.1 (Addinsoft, Paris, France).

### **2.4.2 Données sensorielles**

#### **2.4.2.1 *Profils sensoriels***

Les résultats des profils sensoriels des tests de reconstitutions aromatiques ont été analysés par ANOVA. Les conditions d'application de l'ANOVA ont été vérifiées sous le logiciel R : homogénéité des variances (test de Levene) et normalité de résidus (test de Shapiro-Wilk). Si les conditions de l'ANOVA n'étaient pas respectées, un test non-paramétrique de Mann-Whitney (comparaison par paires) ou de Kruskal-Wallis (comparaison multiples par paire suivant la procédure de Steel-Dwass-Crichlow-Fligner) était alors effectué (p-value <0,05).

#### **2.4.2.2 *Tests de classement par rangs***

Les résultats obtenus pour le classement des échantillons de vins additionnés d'une concentration croissante en D,L-pipéritone ont été analysés par la méthode de Page (ordre prédéfini, NF ISO 8587 : 2006). Cette méthodologie vise à déterminer l'influence sur le niveau d'intensité du descripteur « *menthe* » de la concentration en D,L-pipéritone. On utilise pour cela le coefficient de Page, défini par  $L = R_1 + 2R_2 + 3R_3 + \dots + pR_p$  où  $R_1$  correspond à la somme des rangs pour

l'échantillon qui vient en premier dans le classement (dans notre cas, l'échantillon le moins concentré) et  $R_p$  l'échantillon qui vient en dernier dans le classement (dans notre cas, l'échantillon le plus concentré). Le calcul de  $L'$  défini comme  $L' = \frac{12L-3j \times p(p+1)^2}{p \times (p+1) \times \sqrt{j \times (p-1)}}$  où  $p$  représente le nombre d'échantillons classés et  $j$  le nombre de dégustateurs permet d'obtenir le niveau de significativité.  $L'$  suit approximativement une distribution normale standard. Ainsi, si  $L'$  est supérieur à 1,64, on considère qu'il existe des différences significatives au risque de 5 % entre les échantillons et que les panélistes tendent à ranger les échantillons dans l'ordre prédéterminé (dans notre cas, du moins au plus concentré).

### 3. RESULTATS-DISCUSSION

#### 3.1 Mise au point de la méthode de quantification en HS-SPME-GC-MS de la D,L-pipéritone

Tous les paramètres de validation de la méthode de dosage de la D,L-pipéritone sont regroupés dans les Tableaux 36 et 37.

La courbe étalon a été construite sur la base d'une corrélation linéaire entre les rapports (aire du composé) / (aire de l'étalon interne) et les concentrations correspondantes. Le coefficient de corrélation  $R^2$  est supérieur à 0,99 ce qui valide la linéarité du dosage. La répétabilité a été mesurée en injectant 10 échantillons identiques d'un vin rouge dopé à 500 ng/L.

Les limites de détection (LOD) et de quantification (LOQ) sont également présentées dans le Tableau 36. Elles correspondent à la concentration minimale générant un signal d'intensité supérieure respectivement à trois et dix fois le bruit de fond (mesure automatique réalisée avec le logiciel Chem Station version B04.03, Agilent Technologies).

**Tableau 36.** Paramètres analytiques de la méthode de quantification de la D,L-pipéritone

	Gamme de linéarité (µg/L)	Courbe de calibration	$R^2$	CV Répétabilité ( %)	LOD (ng/L)	LOQ (ng/L)
<b>D,L-pipéritone</b>	0,05-10	$y = 1,5146x + 0,0168$	0,999	2,2	25	80

Afin d'évaluer la justesse du dosage, des ajouts dosés à 500 ng/L et 1000 ng/L ont été effectués dans un vin rouge, comme présenté dans le Tableau 37. Les ajouts des quantités connues de D,L-pipéritone sont bien retrouvés avec une précision satisfaisante.



**Tableau 37.** Résultats de recouvrement obtenus lors des ajouts dosés de la D,L-pipéritone dans un vin

	Concentration initiale	Concentration ajoutée	Concentration retrouvée	CV Recouvrement (%)
<b>D,L-pipéritone</b>	281 ng/L	500 ng/L	765 ng/L	2
	281 ng/L	1000 ng/L	1225 ng/L	4

L'ensemble des résultats obtenus nous permet d'utiliser la méthode de quantification en HS-SPME-GC-MS pour la D,L-pipéritone et de l'appliquer pour quantifier ce composé dans les vins rouges étudiés. Il sera néanmoins nécessaire par la suite d'aller plus loin dans la validation de cette méthode de quantification avec une étude de robustesse (effet matrice) et de reproductibilité.

### 3.2 Teneurs de la D,L-pipéritone dans les vins rouges de Bordeaux et étude de sa contribution à la typicité du bouquet de vieillissement

Les 24 vins rouges de Bordeaux analysés présentent des teneurs en D,L-pipéritone comprises entre 170 et 1091 ng/L (Tableau 38). La concentration en D,L-pipéritone la plus élevée a été quantifiée dans le vin MX04, utilisé à la fois dans l'étude des reconstitutions aromatiques (Partie II – Chapitre 2) et pour l'identification de la D,L-pipéritone (Partie II – Chapitre 3). Il est également intéressant de constater que ce vin présente la meilleure note de typicité du bouquet de vieillissement dans la série des vins étudiés ( $7,2 \pm 0,5$ , Tableau 38) et a aussi été décrit par le panel de professionnels comme présentant un puissant caractère menthé (intensité moyenne:  $5,1 \pm 0,7$  ; Partie III – Chapitre 2, Tableau 23, page 127).

Concernant la contribution de la D,L-pipéritone à la typicité du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux, les dix vins considérés comme les plus typiques présentent des concentrations allant de 218 à 1091 ng/L avec une concentration moyenne de 398 ng/L et un coefficient de variation relativement élevé ( $\pm 171$  ng/L) du fait de la forte concentration retrouvée dans le vin le plus typique (vin MX04, 1091 ng/L) (Tableau 39 et Figure 30). Les cinq vins

**Tableau 38.** Note moyenne de typicité (note/10, moyenne  $\pm$  écart-type) et teneurs de la D,L-pipéritone dans les 24 vins rouges de Bordeaux analysés (ng/L)

Code <sup>a</sup>	Appellation	Millésime	Note moyenne de typicité	D,L-pipéritone
<u>SEM02</u>	Saint-Emilion	2002	2,4 $\pm$ 0,4	252
<u>SJ05</u>	Saint-Julien	2005	3,9 $\pm$ 0,2	237
<u>SE97</u>	Saint-Estèphe	1997	3,9 $\pm$ 0,5	251
<u>P04</u>	Pomerol	2004	4,0 $\pm$ 1,1	315
<u>SEM00</u>	Saint-Emilion	2000	4,0 $\pm$ 0,3	178
SE99	Saint-Estèphe	1999	4,5 $\pm$ 1,1	248
P01	Pomerol	2001	4,6 $\pm$ 0,9	238
PC94	Pauillac	1994	4,6 $\pm$ 0,7	244
PC96	Pauillac	1996	4,7 $\pm$ 1,4	235
LMC01	Listrac-Médoc	2001	4,9 $\pm$ 0,6	218
MX01	Margaux	2001	4,9 $\pm$ 1,2	241
<u>PC01</u>	Pauillac	2001	5,2 $\pm$ 1,2	366
PL04	Pessac-Léognan	2004	5,2 $\pm$ 1,4	218
MC01	Médoc	2001	5,3 $\pm$ 1,3	212
SEM99	Saint-Emilion	1999	5,5 $\pm$ 1,1	186
<u>SJ97</u>	Saint-Julien	1997	5,9 $\pm$ 0,9	223
<u>SEM98</u>	Saint-Emilion	1998	6,0 $\pm$ 0,5	360
<u>SJ01</u>	Saint-Julien	2001	6,0 $\pm$ 0,5	266
<u>SJ95</u>	Saint-Julien	1995	6,2 $\pm$ 1,1	269
<u>MX98</u>	Margaux	1998	6,5 $\pm$ 0,8	432
<u>P98-2</u>	Pomerol	1998	6,7 $\pm$ 0,6	352
<u>SEM03</u>	Saint-Emilion	2003	6,8 $\pm$ 1,0	370
<u>P98-1</u>	Pomerol	1998	6,8 $\pm$ 0,7	255
<u>MX04</u>	Margaux	2004	7,2 $\pm$ 0,5	1091

<sup>a</sup> les codes des vins en rouge et gris correspondent respectivement aux bons et aux mauvais exemples du bouquet de vieillissement définis par Classification Ascendante Hierarchique (CAH).

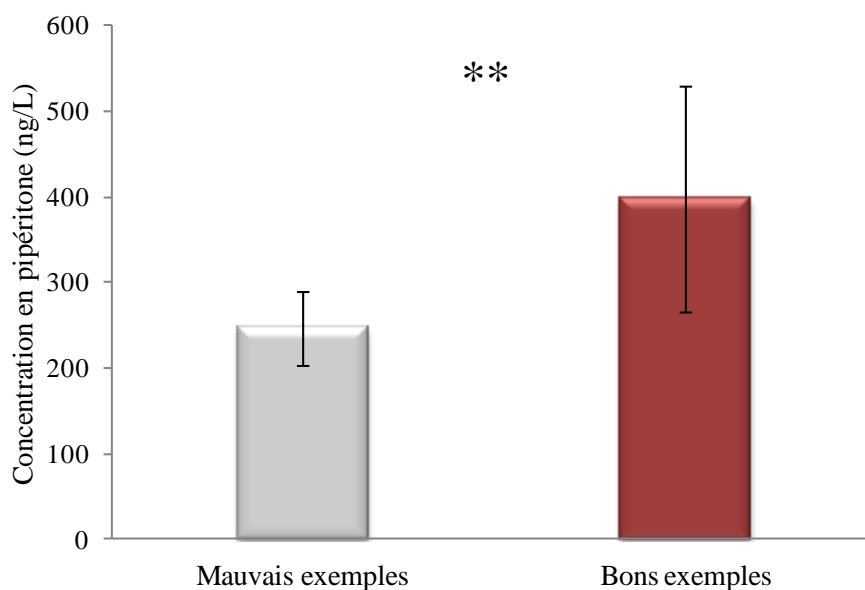
considérés comme les plus atypiques possèdent des teneurs en D,L-pipéritone allant de 178 à 315 ng/L avec une valeur moyenne de  $246 \pm 43$  ng/L (Tableau 39 et Figure 30).

**Tableau 39.** Gamme de concentrations et concentration moyenne en D,L-pipéritone (ng/L) dans les 24 vins rouges de Bordeaux analysés, suivant leur appartenance à la typicité du bouquet de vieillissement

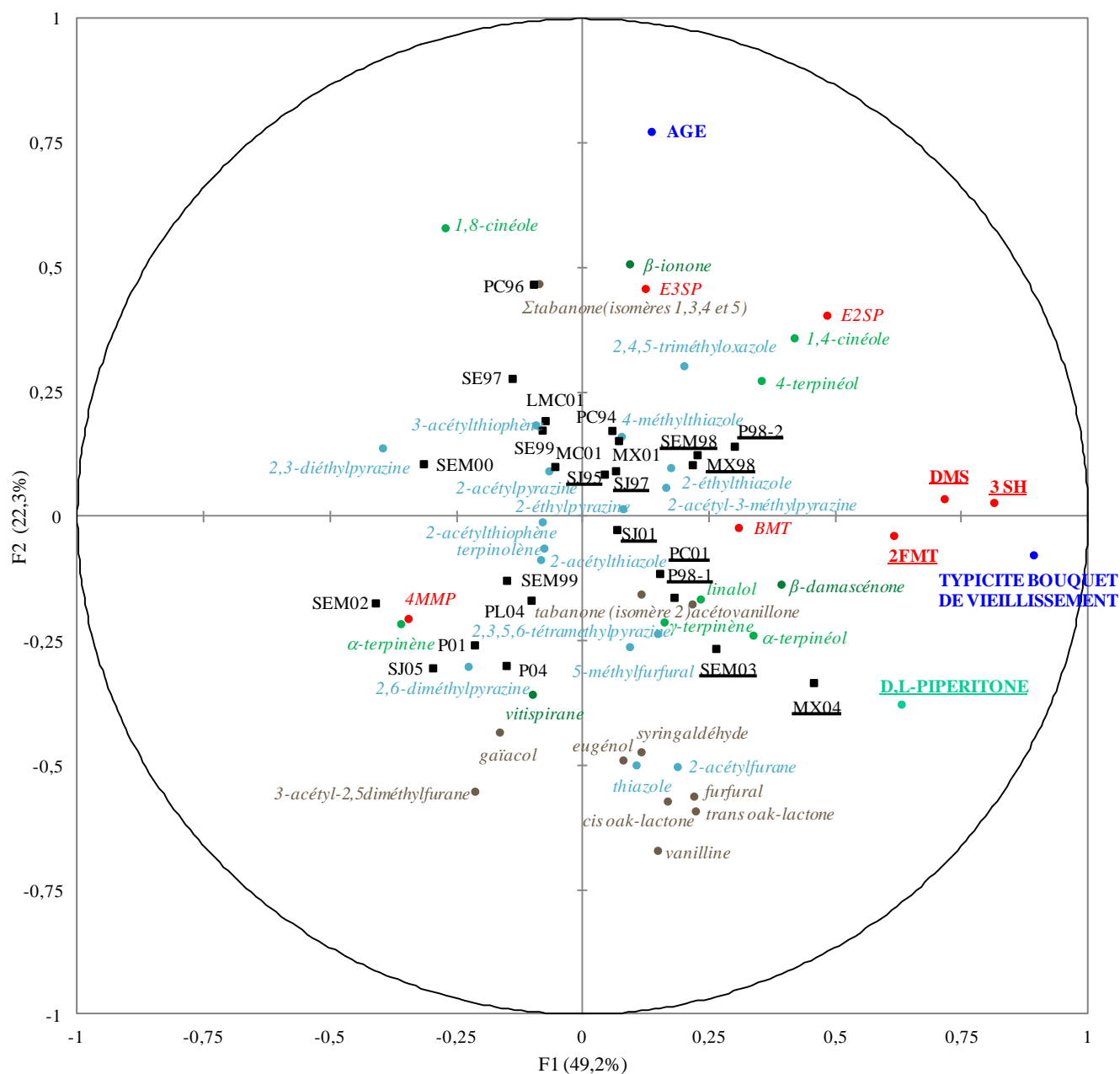
D,L-pipéritone		
<b>Bons exemples</b> n=10	Gamme de concentrations	218-1091
	Moyenne $\pm$ écart-type	<b>398 <math>\pm</math> 171a**</b>
<b>Exemples intermédiaires</b> n=9	Gamme de concentrations	186-248
	Moyenne $\pm$ écart-type	<b>227 <math>\pm</math> 43b</b>
<b>Mauvais exemples</b> n=5	Gamme de concentrations	178-315
	Moyenne $\pm$ écart-type	<b>246 <math>\pm</math> 13b</b>

Les valeurs de concentrations données avec les lettres sont significativement différentes.

\*\* : différences significatives (p-value <0,01) entre les bons exemples de la typicité du bouquet de vieillissement et les deux autres catégorisations de vins



**Figure 30.** Différences observées dans les teneurs en D,L-pipéritone (ng/L) pour les bons et mauvais exemples du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux. (\*\*) : p-value <0,01 ; les barres d'erreur indiquent l'écart type



**Figure 31.** Cercle de corrélation issu de la régression PLS des composés volatils, de l'âge et de la note moyenne de typicité du bouquet de vieillissement pour les 24 vins rouges de Bordeaux analysés. Les variables chimiques soulignées sont identifiées comme significativement discriminantes. Les codes des vins soulignés (couleur noire) ont été identifiés comme les plus typiques du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux par le panel de professionnels

Un test non paramétrique de Kruskal-Wallis effectué sur les teneurs en D,L-pipéritone dans les vins suivant leur appartenance à la typicité du bouquet de vieillissement (bons exemples, mauvais exemples et exemples intermédiaires) a montré que les vins possédant un bouquet de vieillissement présentaient des teneurs significativement plus élevées en D,L-pipéritone par rapport aux vins intermédiaires ou ceux n'en possédant pas (p-value = 0,003 ; Tableau 39).

Il est cependant important de préciser que la forte variabilité observée pour les teneurs en D,L-pipéritone dans les vins étudiés (notamment pour les bons exemples du bouquet de vieillissement) peut s'expliquer par le fait que, dans l'échantillonnage choisi, les vins possédant un bouquet de vieillissement ne présentaient pas tous un caractère menthé prédominant. Cette observation sera plus largement détaillée dans la quatrième partie de ce manuscrit, avec notamment l'étude de facteurs œnologiques pouvant influencer l'expression de cette note aromatique dans la typicité du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux.

Dans le but de mieux visualiser l'implication de la D,L-pipéritone dans la typicité du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux et en comparaison avec l'ensemble des différents composés aromatiques précédemment quantifiés (Partie III - Chapitre 1), une nouvelle analyse PLS a été réalisée. La matrice des données chimiques (X) comprend les concentrations de tous les composés aromatiques étudiés, y compris la D,L-pipéritone. La deuxième matrice (Y) correspond à l'âge et la note moyenne de typicité du bouquet de vieillissement des 24 vins analysés. La superposition de la cartographie des vins au cercle de corrélation est donnée dans la Figure 31. L'analyse statistique permet d'obtenir un modèle formé par les deux premières composantes F1 et F2 qui expliquent 71,5 % de la variance totale ( $Q^2(\text{cum}) = 0,41$  ;  $R^2Y(\text{cum}) = 0,715$ ,  $R^2X(\text{cum}) = 0,206$ ). Les deux premiers axes expliquent respectivement 49,2 % et 22,3 % pour les variables correspondant à l'espace physico-chimique, à la note de typicité et l'âge du vin. Comme obtenu précédemment (Partie III - Chapitre 1), l'âge et la note de typicité sont projetés du côté positif de l'axe 1 mais opposés selon l'axe 2. Comme déjà discuté, cela signifie qu'au sein de l'échantillonnage des vins étudiés, on ne peut établir de corrélation entre ces deux paramètres (Partie III - Chapitre 1, paragraphe 3.2, page 109). Parmi les variables chimiques à effet positif sur la typicité, le DMS, le 2FMT et le 3SH ressortent une nouvelle fois de manière significative dans le modèle et sont donc considérés comme les variables chimiques les plus représentatives de la note de typicité. D'autre part, l'intégration de la D,L-pipéritone au modèle PLS met en évidence que celle-ci se retrouve également projetée à proximité de la note de typicité et des trois variables chimiques clés déjà identifiées : elle peut donc également être considérée comme un marqueur moléculaire discriminant du concept de typicité du bouquet de vieillissement.

### 3.3 Impact sensoriel de la D,L-pipéritone dans la nuance aromatique menthée des vins rouges de Bordeaux

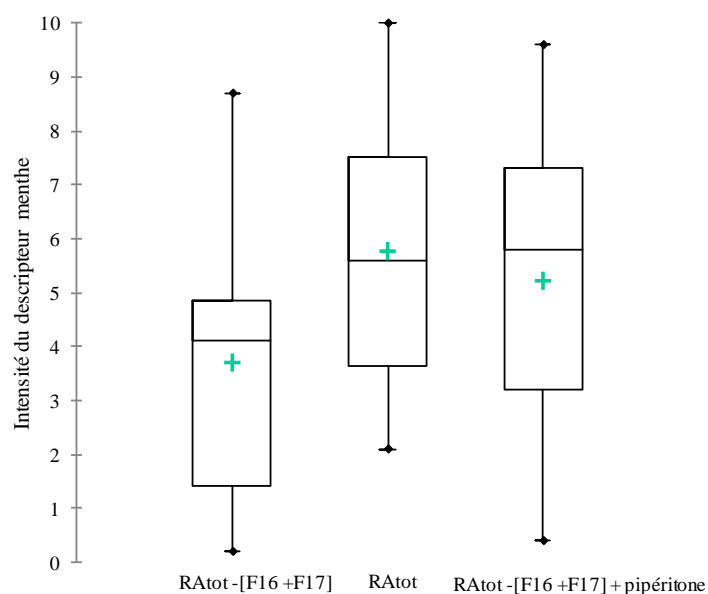
#### 3.3.1 Expériences de reconstitutions aromatiques

Grâce à l'analyse sensorielle réalisée précédemment, nous avons pu mettre en évidence l'implication des fractions 16 et 17 dans l'expression du descripteur « *menthe* » (Partie III – Chapitre 2). La comparaison des reconstitutions aromatiques totale et partielle (sans les fractions 16 et 17) a en particulier montré que l'intensité de la note aromatique menthée était la plus élevée dans le cas de la reconstitution aromatique totale.

Afin d'évaluer le rôle de la D,L-pipéritone dans cet effet d'application dû aux fractions 16 et 17, nous avons étudié son impact sur l'intensité du descripteur « *menthe* » dans plusieurs reconstitutions aromatiques issu du vin MX04. Dans le but de reproduire fidèlement la reconstitution aromatique initiale de ce vin, la D,L-pipéritone a été quantifiée en HS-SPME-GC-MS dans le pool de fractions 16 et 17 de l'extrait organique de ce vin. La concentration obtenue dans ces deux fractions était de 822 ng/L. Trois reconstitutions aromatiques ont ainsi été présentées au panel :

- la reconstitution aromatique **partielle** composée des fractions 1 à 15 et 18 à 25 (**RA<sub>tot</sub> – [F16+F17]**)
- la reconstitution aromatique **totale** (**RA<sub>tot</sub>**)
- la reconstitution aromatique **partielle supplémentée de la D,L-pipéritone aux teneurs présentes dans les fractions 16 et 17 du vin correspondant** (**RA<sub>tot</sub> – [F16+F17] + pipéritone**)

L'objectif était d'identifier de quelle manière la D,L-pipéritone modulait l'intensité de la note « *menthe* » par rapport à sa perception dans les reconstitutions aromatiques partielle et totale. Les résultats obtenus sont présentés à la Figure 32. Il apparaît clairement que l'addition de 822 ng/L de la D,L-pipéritone (quantité apportée par les fractions 16 et 17 du vin MX04 correspondant) à la reconstitution aromatique partielle augmente de manière significative l'intensité du descripteur « *menthe* » (p-value = 0,035). De plus, cette intensité (moyenne ± écart-type : 5,3 ± 0,9) est comparable à celle obtenue pour la reconstitution aromatique totale RA<sub>tot</sub> (moyenne ± écart-type : 5,6 ± 0,7) ce qui souligne donc que la D,L-pipéritone conduit à la même modification que les fractions 16 et 17 pour ce descripteur aromatique.



**Figure 32.** Box plot illustrant l'intensité du descripteur « menthe » pour les reconstitutions aromatiques partielle (RA tot - [F16+F17]), totale (RA tot), et supplémentée en D,L-pipéritone (RA tot - [F16+F17] + pipéritone)

### 3.3.2 Ajout de la D,L-pipéritone dans les vins à des concentrations croissantes

Les résultats obtenus ont montré que les dégustateurs du panel distinguaient de manière significative les échantillons de vins supplémentés en D,L-pipéritone à des teneurs croissantes ( $L' = 2,08$ , seuil de significativité 5%). Plus précisément, les dégustateurs ont su reconnaître l'échantillon de vin le moins concentré (125 ng/L) comme étant le plus faiblement intense pour le descripteur « menthe ».

Il est également important de noter que des résultats préliminaires ont montré un seuil de détection de la D,L-pipéritone dans l'eau à 30,2 µg/L. La valeur de ce seuil de détection obtenue ici doit néanmoins être interprétée avec précaution. En effet, la perception du caractère « menthe » obéit à un processus sensitif multimodal qui ne concerne pas uniquement les voies olfactives mais fait aussi appel à un effet somesthésique spécifique résultant de la stimulation des terminaisons nerveuses trigéminales (Labbe *et al.*, 2008). L'ensemble de ces mécanismes physiologiques est à l'origine d'interactions perceptives avec le caractère menthé, susceptible de modifier ou d'être modifié par d'autres effecteurs présents dans un milieu testé tel le pH, le sucre, ou le CO<sub>2</sub> (Saint-Eve *et al.*, 2010). Par ailleurs, l'existence d'anosmies spécifiques ont été rapportées pour les composés aromatiques associés aux odeurs de menthe, tels la carvone, le menthol, la menthone et le 1,8-cinéole conduisant à des différences de détection dépendant plus particulièrement de l'âge des dégustateurs (Pelosi & Viti, 1978 ; Marin *et al.*, 1988). Un tel effet a été notamment mentionné

par Pelosi et Viti (1978) dans le cas de la D,L-pipéritone. Enfin, les molécules aromatiques liées au descripteur « *menthe* » sont asymétriques et d'importantes modifications du seuil de perception ont été mesurées entre leurs énantiomères. C'est notamment le cas pour la L- et D- carvone (Jones & Velasquez, 1974). Ces différences s'expliqueraient par la stéréochimie des récepteurs olfactifs concernés qui privilégie l'interaction avec un énantiomère particulier (Pelosi et Pisanelli, 1981 ; Brenna *et al.*, 2003 ).

#### 4. CONCLUSION

La contribution de la D,L-pipéritone à la typicité du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux a été approfondie dans ce chapitre.

Nos résultats ont tout d'abord montré que les teneurs de cette molécule trouvées dans les vins possédant un bouquet de vieillissement sont significativement plus importantes que dans ceux n'en possédant pas. Une analyse statistique par PLS des données multivariées, intégrant la D,L-pipéritone à l'ensemble des composés volatils déjà quantifiés dans les 24 vins étudiés, a permis de confirmer que ce composé faisait partie des variables chimiques discriminantes pour les notes de typicité obtenues. Ces résultats mettent donc en évidence que la D,L-pipéritone a pour la première fois été identifiée comme marqueur moléculaire de la typicité du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux.

De même que pour les trois autres marqueurs moléculaires précédemment identifiés (DMS, 2FMT et 3SH), aucune corrélation entre les teneurs en D,L-pipéritone et l'âge des vins n'a pu être établie. Ce résultat pourrait s'expliquer par la grande diversité des paramètres œnologiques entre les différents vins étudiés (terroir, millésimes, pratiques de vinification), cette variabilité de « terroir » induisant alors très probablement un biais dans l'analyse statistique. Comme précédemment indiqué, il paraîtrait judicieux d'approfondir l'étude du lien entre l'âge des vins et les paramètres de note de typicité et de concentrations en marqueurs moléculaires du bouquet de vieillissement par l'étude de vins issus d'un même grand cru de la région bordelaise. Ce travail fera l'objet de la dernière partie de ce manuscrit.

L'impact organoleptique de la D,L-pipéritone dans l'expression aromatique du descripteur « *menthe* » a également été démontré. En effet :

- l'ajout de la D,L-pipéritone **dans la reconstitution aromatique partielle d'un vin** (sans les fractions 16 et 17) à une concentration identique à celle présente dans les fractions 16 et 17



du vin correspondant conduit à une augmentation significative de l'intensité du descripteur « *menthe* », comparativement à celle obtenue pour la reconstitution aromatique partielle

- l'ajout de la D,L-pipéritone **dans un vin** augmente significativement l'intensité du descripteur « *menthe* » lorsque les concentrations ajoutées sont de l'ordre du µg/L.

Afin d'évaluer l'impact direct ou indirect de la D,L-pipéritone dans l'expression aromatique du descripteur « *menthe* », la détermination de son seuil de détection dans la reconstitution aromatique d'un vin sera à considérer par la suite. Il serait également intéressant d'étudier, par une description olfactive, de quelle manière son niveau de concentration dans le vin peut entraîner une modification de l'arôme global du vin et quels sont les descripteurs aromatiques les plus pertinents pour la décrire. Néanmoins, du fait de la complexité de la matrice et du risque important d'anosmies pour le descripteur « *menthe* », le recours à un panel sélectionné et entraîné sur cette note aromatique s'avérera nécessaire afin d'éviter tout risque d'anosmie potentielle. De plus, dans notre cas, l'ensemble des données présentées sur la pipéritone sont basées sur le composé racémique. Ainsi, des études complémentaires seraient nécessaires pour approfondir nos résultats et nous permettre de distinguer, évaluer et quantifier dans les vins l'impact spécifique de chacun des énantiomères de ce composé.



## **Quatrième Partie**

---

ETUDE DE L'ORIGINE DE L'EXPRESSION DU  
BOUQUET DE VIEILLISSEMENT  
CONTRIBUTIONS POSSIBLES DU MILLÉSIME, DE  
L'ASSEMBLAGE ET DU TERROIR

---



## 1. INTRODUCTION

L'étude des bases moléculaires du bouquet de vieillissement développée dans la troisième partie de ce travail sur un ensemble de 24 vins issus de différents Châteaux et terroirs nous a permis de quantifier de nombreux composés aromatiques potentiellement impliqués dans la typicité du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux. Les résultats obtenus ont tout d'abord permis de souligner l'importance du DMS, du 2FMT et du 3SH dans l'expression de cette typicité. Puis, grâce à une approche mettant en œuvre le fractionnement de l'arôme du vin suivi de reconstitutions aromatiques combinées à l'analyse par GC-O des fractions d'intérêt, il a été possible d'identifier, pour la première fois, la D,L-pipéritone, comme un composé terpénique spécifiquement associé aux nuances menthées perçues positivement dans les vins rouges de Bordeaux. Sa contribution au bouquet de vieillissement a également été précisée.

Néanmoins, si ces quatre marqueurs moléculaires ont bien été identifiés comme discriminants au sens de la typicité du bouquet de vieillissement, les résultats obtenus sur le panel de vins étudiés et sur la gamme de millésimes considérée (1995 à 2005) ne nous ont pas permis de conclure sur leur évolution au cours du temps. Les vins étudiés jusqu'ici provenant de crus différents, les terroirs s'exprimant différemment en fonctions des années, il était difficile de désigner la part du millésime de celle de l'âge dans l'expression du bouquet de vieillissement.

De même, l'étude des descripteurs clés du bouquet de vieillissement identifiés lors de l'étape sensorielle (Partie II - Chapitre 2) restait à approfondir en lien avec ces quatre marqueurs chimiques. En effet, le rôle du DMS dans l'expression aromatique du bouquet de vieillissement, corrélés aux descripteurs « *truffe* » et « *sous-bois* » et celui de la D,L-pipéritone avec le descripteur « *menthe* » ont pu être établis. Mais aucune corrélation n'a pu être démontrée entre l'intensité du descripteur « *grillé* » et les teneurs en 2FMT, ni entre le descripteur « *fruits frais rouges et noirs* » et les teneurs en 3SH ou le DMS.

Dans cette quatrième partie, nous avons donc entrepris l'étude de plusieurs séries de vins. Les vins de chaque série étaient issus d'un même cru et les millésimes étaient compris entre 1995 et 2013. Les objectifs étaient les suivants :

- Evaluer, pour un même cru, l'évolution du bouquet de vieillissement et des teneurs associées en marqueurs moléculaires **au cours de la conservation d'un vin en bouteille et au fil des millésimes**
- Etudier **les caractéristiques du profil aromatique du bouquet de vieillissement**, en lien avec les quatre composés moléculaires clés précédemment identifiés

**Tableau 40.** Caractéristiques (appellation, millésime, âge, assemblage et code) des 22 vins rouges issus de trois grands crus de la région bordelaise

Appellation	Millésime	Age (ans)	Assemblage <sup>a</sup>	Code
<b>Margaux</b>	1995	19	48% CS 40% M 12% CF	MX95
	2000	14	55% CS 42% M 3% CF	MX00
	2004	10	67% CS 28% M 5% CF	MX04
	2005	9	51% CS 43% M 6% CF	MX05
	2008	6	70% CS 28% M 2% CF	MX08
	2011	3	56,5 % CS 37% M 6% CF 0,5% Carm	MX11
	2013	1	84% CS 14% M 2% CF	MX13
<b>Pomerol</b>	1996	18	10% CS 72% M 18% CF	P96
	1998	16	10% CS 72% M 18% CF	P98
	2001	13	5% CS 79% M 16% CF	P01
	2004	10	5% CS 78% M 18% CF	P04
	2007	7	6% CS 78% M 16% CF	P07
	2010	4	7% CS 75% M 18% CF	P10
	2012	2	15% CS 60% M 25% CF	P12
<b>Saint-Emilion</b>	1995	19	35% CS 30% M 35% CF	SEM95
	1996	18	30% CS 35% M 35% CF	SEM96
	1998	16	30% CS 35% M 35% CF	SEM98
	2001	13	33,3% CS 33,3% M 33,3% CF	SEM01
	2003	11	33,3% CS 33,3% M 33,3% CF	SEM03
	2005	9	33,3% CS 33,3% M 33,3% CF	SEM05
	2008	6	33,3% CS 33,3% M 33,3% CF	SEM08
	2012	2	40% CS 40% M 20% CF	SEM12

<sup>a</sup> CS: Cabernet Sauvignon ; M: Merlot ; CF: Cabernet franc ; Carm: Carmenère

- Identifier de quelle manière **certains paramètres du terroir**, et plus particulièrement **la contrainte hydrique et la composition de l'assemblage** peuvent être impliqués dans la typicité en lien avec ces mêmes composés moléculaires clés.

## **2. MATERIEL ET METHODES**

### **2.1 Vins étudiés**

Trois grands crus de vins rouges de la région bordelaise, dont les millésimes étaient compris entre 1995 et 2013, ont été sélectionnés. Ces vins provenaient de trois appellations différentes (Margaux, Pomerol et Saint-Emilion), appelées « séries » par la suite. Le choix de ces crus a été guidé par les résultats précédemment obtenus pour la typicité du bouquet de vieillissement (Partie II – Chapitre 2 et Partie III - Chapitre 1). Ainsi, les trois crus de Margaux, Pomerol et Saint-Emilion donnant les meilleures notes de typicité (Partie III - Chapitre 1, Tableau 10, page 89) ont été retenus pour cette étude.

Un total de vingt-deux vins, dont les millésimes étaient compris entre 1995 et 2013, ont été sélectionnés :

- la série **Margaux** comprenait 7 vins de 7 millésimes différents (1995 et 2013 inclus)
- la série **Pomerol** était constituée de 7 vins de 7 millésimes différents (1996 et 2012 inclus)
- la série **Saint-Emilion** comprenait 8 vins de 8 millésimes différents (1995 et 2012 inclus).

A l'ouverture des bouteilles, les vins ont été préalablement dégustés afin de vérifier qu'ils ne présentaient pas de caractère bouchonné.

Les dégustations de ces vins ont eu lieu le 28 novembre 2014 (pour les séries Margaux et Pomerol) et le 5 février 2015 (pour la série Saint-Emilion). Les caractéristiques des vins (millésime, âge et assemblage) sont présentées dans le tableau 40.

### **2.2 Analyse sensorielle**

#### **2.2.1 Panel de dégustateurs**

Un panel de 13 professionnels du vin (5 femmes et 6 hommes, âgés de 31 à 70 ans) a été réuni pour ces dégustations dont neuf dégustateurs avaient participé à la définition sensorielle du concept du bouquet de vieillissement (Partie II - Chapitre 2, page 66). Même si ce panel différait

légèrement de celui précédemment réuni, tous les dégustateurs travaillaient dans la région bordelaise et participaient régulièrement à des dégustations de vins rouges de Bordeaux.

### **2.2.2      Conditions de dégustation**

Des échantillons de 20 mL de vins ont été présentés dans des verres INAO noirs couverts d'une boîte de Pétri et codés par un nombre aléatoire à trois chiffres. Les vins étaient répartis sur plusieurs séries, chaque série correspondant aux vins issus du même cru. Pour chaque série, l'ordre de présentation a été randomisé entre les panélistes (Martin & de Revel, 1999). Tous les vins étaient servis dans les mêmes conditions que celles présentées précédemment (Partie II- Chapitres 2, page 66).

### **2.2.3      Tâche de typicité et profils sensoriels**

L'épreuve sensorielle (tâche de typicité et profils sensoriels) était identique à celle réalisée précédemment lors de la caractérisation sensorielle du bouquet de vieillissement (Partie II- Chapitres 2 & 3, pages 66 et 83). Par rapport à notre étude initiale (Partie III - Chapitre 1), l'évaluation du descripteur « *empyreumatique* » a été ajoutée car ce dernier est caractéristique des thiols volatils non-variétaux (Tominaga *et al.*, 2000b, 2003a & 2003b) et regroupe également les nombreuses nuances « *fumée* », « *café torréfié* », « *âtre de cheminée* » souvent évoquées par le panel de professionnels dans la définition sensorielle du bouquet de vieillissement (Partie II - Chapitre 2).

Du fait de leur haut degré d'expertise, aucun des membres du panel n'avait été soumis à un entraînement spécifique sur ces descripteurs aromatiques.

## **2.3      Quantification GC-MS des marqueurs moléculaires du bouquet de vieillissement**

Le DMS, le 2FMT, le 3SH et la D,L-pipéritone ont été quantifiés dans l'ensemble des vins dégustés, selon les méthodes d'analyses détaillées dans la troisième partie pour le DMS et les thiols volatils (Partie III - Chapitre 1, paragraphes 2.4.5 et 2.4.6, pages 98 et 99) et la D,L-pipéritone (Partie III - Chapitre 4, paragraphe 2.2, page 153). Toutes les analyses ont été dupliquées.



## 2.4 Mesure du $\delta^{13}\text{C}$ de l'éthanol des vins

Le rapport isotopique  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$  (ou  $\delta^{13}\text{C}$ ) de l'éthanol des 22 vins étudiés a été mesuré par spectrométrie de masse isotopique couplée à un analyseur élémentaire (irm-EA/MS : isotope ratio monitoring Elemental Analyzer Mass Spectrometry) au laboratoire du Service Commun des Laboratoires de Pessac (Gironde, France), selon le mode opératoire décrit par Guyon *et al.* (2015).

## 2.5 Analyses statistiques

Un test de corrélation de Pearson a été effectué, afin d'identifier les différents degrés de corrélations entre variables chimiques, variables sensorielles et caractéristiques des vins étudiés.

L'ensemble du retraitement statistique a été effectué à l'aide du logiciel XLSTAT 2015, version 17.1 (Addinsoft, Paris, France).

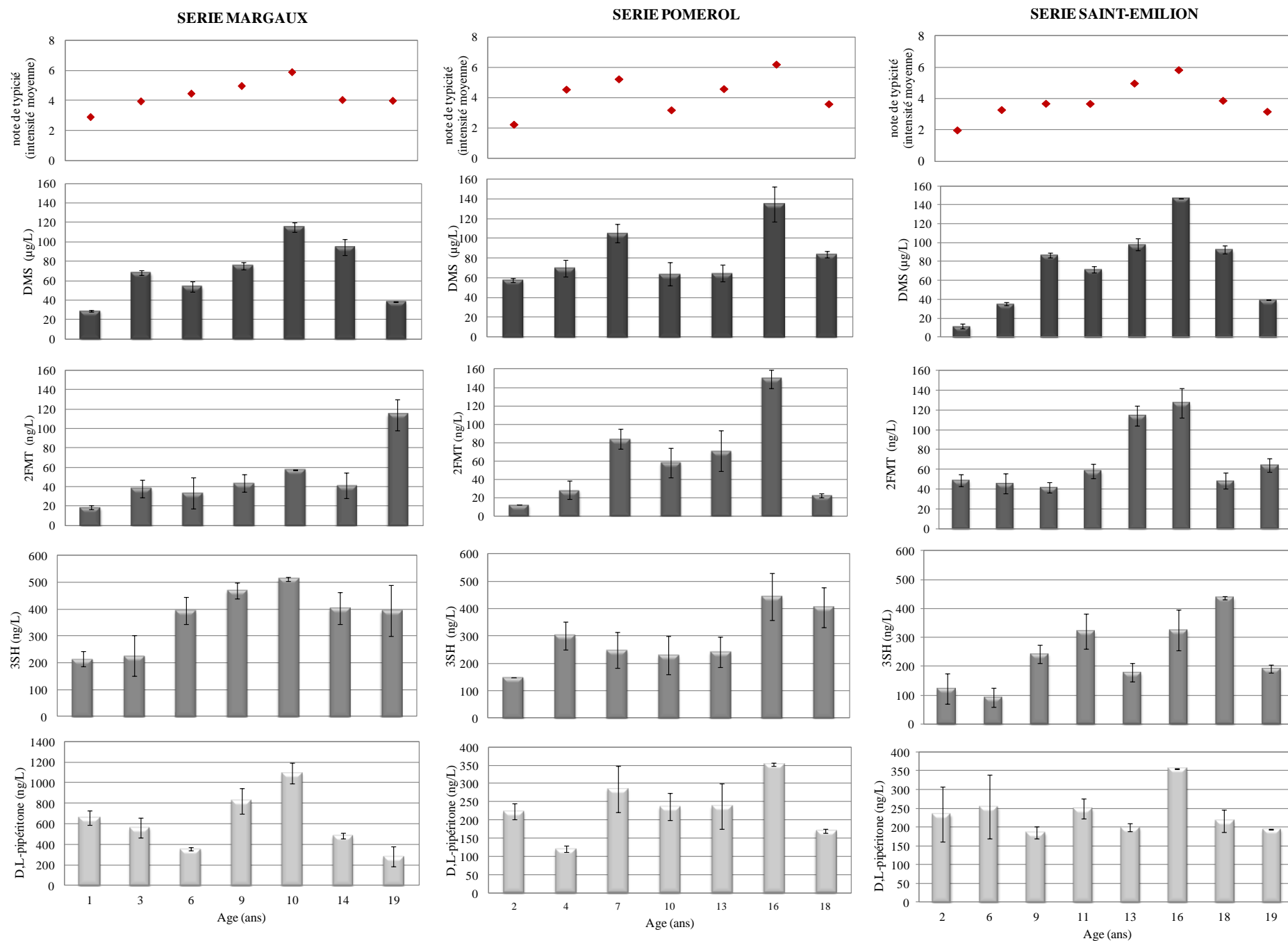
Une Analyse en Composantes Principales (ACP) a également été réalisée afin de visualiser le degré de corrélation entre la typicité du bouquet de vieillissement, les intensités des descripteurs « sous-bois », « truffe », « fruits frais rouges et noirs », « menthe », « grillé », et « empyreumatique » et les quatre marqueurs chimiques du bouquet de vieillissement. L'ACP a été appliquée à une matrice de corrélation de la typicité, des intensités des descripteurs (variables actives) et des concentrations chimiques obtenues (variables supplémentaires) pour chaque vin dégusté.

# 3. RESULTATS-DISCUSSION

## 3.1 Corrélation entre la typicité du bouquet de vieillissement et les concentrations en marqueurs moléculaires au cours de la conservation en bouteille

### 3.1.1 Influence de la durée de vieillissement en bouteille

Les notes moyennes de typicité du bouquet de vieillissement ainsi que les concentrations en DMS, 2FMT, 3SH et D,L-pipéritone pour les séries Margaux, Pomerol et Saint-Emilion sont présentées à la Figure 33. Le test de Pearson ne montre pas de corrélation linéaire entre l'âge du vin et (i) la note moyenne de typicité ( $r = 0,361$ ,  $p\text{-value} = 0,099$ ) et (ii) les concentrations en DMS ( $r = 0,416$ ,  $p\text{-value} = 0,054$ ), en 3SH ( $r = 0,377$ ,  $p\text{-value} = 0,063$ ) et en D,L-pipéritone ( $r = 0,292$ ,  $p\text{-value} = 0,187$ ). Une corrélation significative mais assez faible est cependant observée pour le 2FMT ( $r = 0,452$ ,  $p\text{-value} = 0,008$ ) (Tableau 41).



**Figure 33.** Evolution de la note moyenne de typicité et des concentrations en DMS, 2FMT, 3SH et D,L-pipéritone en fonction de l'âge des vins

**Tableau 41.** Corrélation entre l'âge du vin et la note de typicité, les teneurs en DMS, 2FMT, 3SH, et D,L-pipéritone

Age du vin			
	<i>r</i>	<i>p-value</i>	<i>corrélation</i>
Typicité	0,361	ns	-
DMS	0,416	ns	-
2FMT	0,452	0,008	légèrement positive
3SH	0,377	ns	-
D,L-pipéritone	0,292	ns	-

ns : non significatif

La courbe de typicité (évolution de la note moyenne de typicité obtenue en fonction du temps) atteint, en fonction des séries, un maximum pour les millésimes 2004 et 1998, tout comme les concentrations des quatre marqueurs moléculaires. Dans la plupart des cas (à l'exception du 2FMT dans la série MX et du 3SH dans la série SEM), on observe que les concentrations les plus fortes pour les quatre composés étudiés sont associées aux notes de typicité les plus élevées (Figure 33). Pour la série Pomerol, la courbe de typicité ainsi que le profil en DMS, 2FMT et D,L-pipéritone atteignent un deuxième maximum pour le millésime 2007 (vin âgé de 7 ans).

Une forte corrélation positive est mise en évidence entre la note de typicité et les teneurs en DMS ( $r = 0,816$ ,  $p\text{-value} < 0,0001$ ) (Tableau 42). De plus, l'évolution de ses teneurs au cours du temps est parallèle à celle de la note de typicité, atteignant un maximum à 10 ans (millésime 2004) pour la série Margaux ( $115 \pm 5 \mu\text{g/L}$ ) et 16 ans (millésime 1998) pour la série Saint-Emilion ( $146 \pm 2 \mu\text{g/L}$ ). Concernant la série Pomerol, deux maximums sont observés à 7 et 16 ans ( $105 \pm 9 \mu\text{g/L}$  et  $135 \pm 18 \mu\text{g/L}$  respectivement). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus précédemment (Partie III - Chapitre 1), confirmant ainsi que des concentrations en DMS proches ou supérieures à  $100 \mu\text{g/L}$  contribuent positivement à la typicité du bouquet de vieillissement.

En raison de sa grande volatilité (température de vaporisation  $37^\circ\text{C}$  sous 1 atmosphère), le DMS, généré lors des étapes de fermentation est en grande partie éliminé lors des premières phases de vinification de sorte que ses niveaux de concentrations à la mise en bouteille des vins jeunes sont faibles (Baumes, 2009) et sont le plus souvent en dessous de son seuil de perception de  $27 \mu\text{g/L}$  rapporté dans les vins rouges (Anocibar Beloqui, 1998 ; Segurel *et al.*, 2004 ; Segurel *et al.*, 2005). Cette tendance est également observée dans notre cas puisque les plus faibles concentrations sont observées pour les millésimes les plus récents ( $29 \mu\text{g/L}$  pour le vin âgé de 1

an dans la série Margaux et 11 µg/L pour le vins âgé de 2 ans dans la série Saint-Emilion, Figure 33).

**Tableau 42.** Corrélation entre la note de typicité et les teneurs en DMS, 2FMT, 3SH, et D,L-pipéritone

Typicité bouquet de vieillissement			
Composés	<i>r</i>	<i>p-value</i>	corrélation
DMS	0,816	< 0,0001	positive
2FMT	0,630	0,002	positive
3SH	0,609	0,003	positive
D,L-pipéritone	0,397	0,045	légèrement positive

L'augmentation des teneurs en DMS au cours du vieillissement a été largement rapportée dans la littérature (de Mora *et al.*, 1987 ; Anocibar Belouqui, 1998 ; Fedrizzi *et al.*, 2007a). Elle se retrouve également dans notre étude mais nos résultats tendent à mettre en évidence l'existence d'un maximum atteint selon des cinétiques différentes selon la série de vin considérée. Cette variabilité cinétique n'est pas surprenante. En effet, l'évolution du DMS est gouvernée par de multiples facteurs :

- des **facteurs variétaux et de terroir** impactant les teneurs en précurseurs du DMS (PDMS : Potentiel en DMS) dans les raisins, les moûts et lors de la mise en bouteille (Dagan & Schneider, 2012 ; de Royer-Dupré *et al.*, 2014) et donc la libération ultérieures du DMS à partir de ce potentiel initial
- des **paramètres liés au conditions d'élevage et de conservation des vins** impactant sa stabilité au cours de son vieillissement en bouteille (Ugliano, 2013 ; Ferreira *et al.*, 2014).

Contrairement au DMS, il apparaît que les concentrations en thiols volatils les plus élevées ne correspondent pas toujours aux notes de typicité les plus importantes : c'est notamment le cas pour le vin âgé de 10 ans de la série Margaux dont la concentration en 2FMT n'est pas la plus forte de la série. Il est intéressant de remarquer que dans la série Margaux, la décroissance observée pour le DMS dans le cas du vin âgé de 19 ans semble compensée, sur la valeur de la note de typicité, par la forte teneur en 2FMT ( $114 \pm 16$  ng/L), et inversement pour le vin âgé de 14 ans. Ceci pourrait suggérer l'hypothèse d'un effet combiné de ces deux composés sur la typicité du bouquet de vieillissement qui mériterait d'être explorée de façon plus approfondie.

L'étude des niveaux de 3SH obtenus pour les différentes séries ne permettent pas de définir une tendance sur l'évolution de ce composé au cours du vieillissement en bouteille.

*A contrario*, on constate une tendance à l'augmentation du 2FMT dans les trois séries de vins étudiées mais avec des cinétiques différentes. Cette augmentation est observée plus tardivement

dans le cas de la série MX (le vin âgé de 19 ans de la série Margaux ayant la plus forte concentration en 2FMT :  $114 \pm 16$  ng/L) que pour les deux autres « verticales ». Néanmoins, une diminution de la teneur en 2FMT est observée après 16 ans dans le cas des séries Pomerol et Saint-Emilion. Cette décroissance après une longue période de conservation en bouteille pourrait être comprise du fait de la grande réactivité de la fonction thiol vis-à-vis de nombreux composés présents dans les vins, de telles réactions pouvant se poursuivre lors du vieillissement en bouteille.

La contribution de la D,L-pipéritone à la typicité du bouquet de vieillissement apparaît légèrement positive ( $r=0,397$ ,  $p\text{-value}=0,045$  ; Tableau 42). Il est toutefois intéressant de remarquer que pour les trois verticales étudiées, l'évolution des concentrations de la D,L-pipéritone présente une variabilité inter-série dans leur cinétique mais reste globalement parallèle à celle de la typicité (Figure 33).

Il est cependant important de souligner que l'ensemble des résultats obtenus sur ces trois séries de vins doit s'apprécier au-delà d'une simple influence de la durée de conservation des vins en bouteille. Pour étudier l'impact de l'âge du vin sur le développement du bouquet de vieillissement et de ses marqueurs moléculaires associés, nous avons limité la variabilité des pratiques œnologiques en nous focalisant sur des séries de millésimes issus d'un même cru. Nous avons ainsi pu apprécier l'évolution de ces paramètres sur des vins de millésimes différents au sein d'un même domaine et non pas en regardant l'évolution d'un même vin au cours du temps. Certaines observations associées aux résultats obtenus (évolution bimodale de la typicité et des concentrations en marqueurs moléculaires dans la série Pomerol, difficulté à apprécier une tendance univoque d'évolution des teneurs de quatre marqueurs moléculaires avec l'âge des vins) suggèrent tout particulièrement l'importance du facteur millésime, de son potentiel œnologique et de son impact sur les précurseurs des marqueurs moléculaires associés au bouquet. Son influence sur l'intensité et l'expression de la typicité du bouquet de vieillissement sera plus précisément abordée dans la suite de cette partie.

### **3.1.2      Contribution des marqueurs moléculaires de la typicité à l'expression aromatique du bouquet de vieillissement**

Afin de mieux caractériser l'implication des marqueurs moléculaires sur certaines notes caractéristiques de l'expression aromatique du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux (Partie II - Chapitre 2), nous avons étudié plus particulièrement le degré de corrélation entre les teneurs en DMS, 2FMT, 3SH et D,L-pipéritone et les intensités moyennes des descripteurs « sous-bois », « truffe », « fruits frais rouges et noirs », « menthe », « grillé », et

« *empyreumatique* » dans les trois séries de vins analysées dans cette partie. Les résultats des profils sensoriels de ces vins sont présentés à la Figure 34 et en Annexe 16. Le cercle de corrélation issu de l'ACP, projeté suivant les deux premières composantes principales (Figure 34a), met en évidence les relations entre la typicité du bouquet de vieillissement, l'intensité des descripteurs aromatiques étudiés et les teneurs en DMS, 2FMT, 3SH et D,L-pipéritone. La distribution des vins sur ces mêmes axes est présentée sur la Figure 34b. L'axe 1 représente 46,8 % de la variance totale et est positivement corrélé à la note de typicité. D'autre part, les quatre marqueurs moléculaires sont situés du même côté positif de l'axe 1 et sont donc bien corrélés à la note de typicité. La D,L-pipéritone est quant à elle plus éloignée du cercle de corrélation ce qui signifie que sa contribution au bouquet est confirmée mais plus faible, en accord avec ce qui avait été précédemment obtenu avec le test de corrélation de Pearson (Partie IV, Tableau 42, page 175). Concernant les notes aromatiques étudiées, l'axe 1 oppose les descripteurs aromatiques « *sous-bois* », « *truffe* », « *menthe* », et « *empyreumatique* » positionnés positivement selon l'axe 1, au descripteur « *fruits frais rouges et noirs* ». Le descripteur « *grillé* » est projeté selon l'axe 2, ce qui tend à montrer que ce descripteur n'impacte pas significativement la note de typicité (Figure 34a). La contribution du DMS aux notes « *truffe* » et « *sous-bois* » du bouquet de vieillissement est confirmée dans cette étude avec une forte corrélation positive observée entre l'intensité de ces deux descripteurs et la concentration en DMS ( $r = 0,587$ ,  $p\text{-value} = 0,004$  pour le descripteur « *truffe* » ;  $r = 0,743$ ,  $p\text{-value} = 0,0001$  pour le descripteur « *sous-bois* » ; Tableau 43), également visible sur le cercle de corrélation de l'ACP (Figure 34a).

Concernant le 2FMT, aucun lien n'avait pu être établi précédemment entre ce composé et l'intensité du descripteur « *grillé* » (Partie III - Chapitre 1). Ce résultat est confirmé ici et aucune corrélation significative n'est non plus observée entre ces deux variables ( $r=0,279$ ,  $p\text{-value}=0,209$ ). En revanche, il apparaît que le 2FMT contribue de manière significative à l'intensité du descripteur « *empyreumatique* » ( $r = 0,541$ ,  $p\text{-value} = 0,009$ ), comme représenté sur le cercle de corrélation de l'ACP.

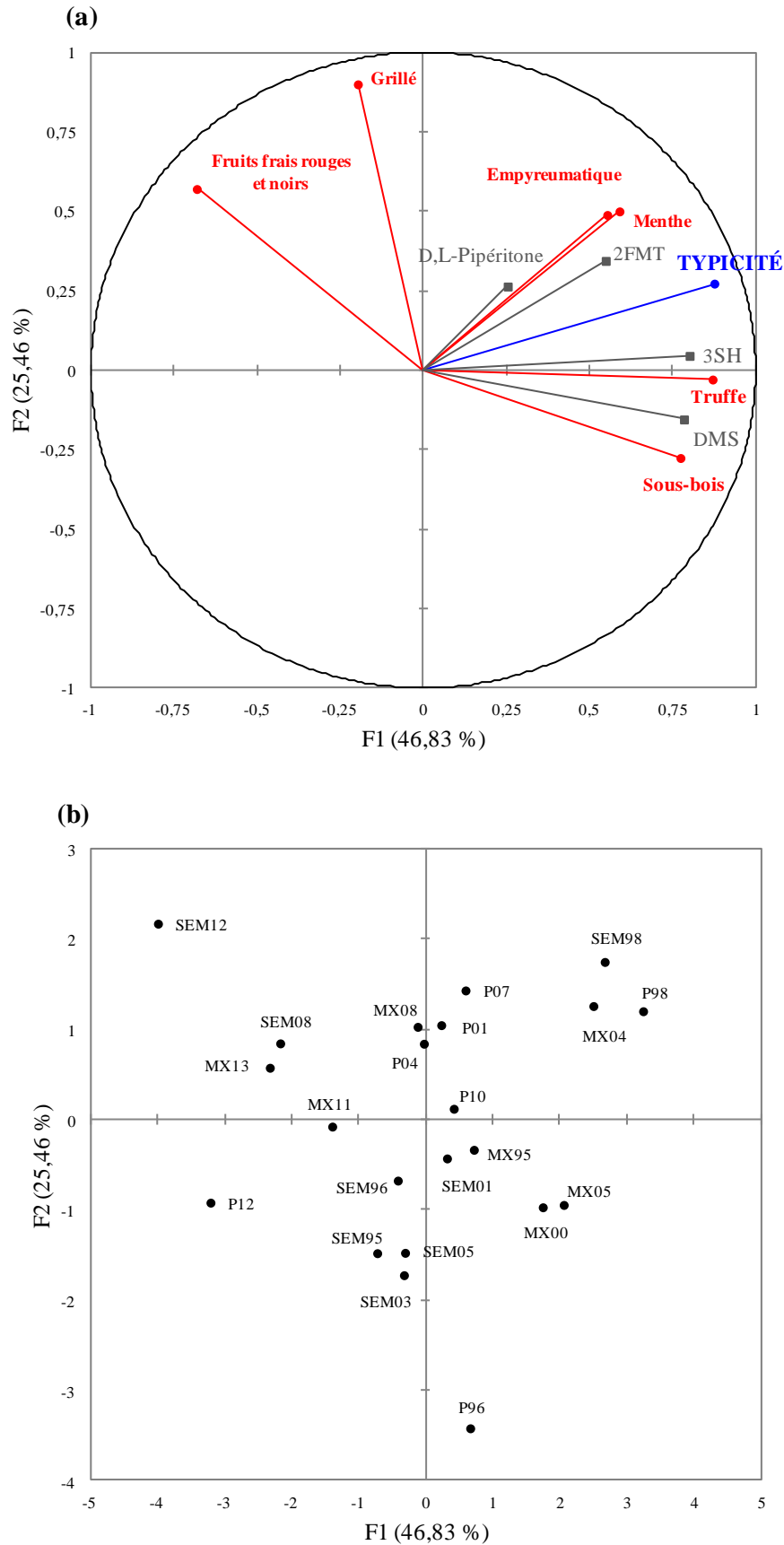
D'autre part, la D,L-pipéritone est projetée à proximité du descripteur « *menthe* » sur le cercle de corrélation et les teneurs mesurées pour ce composé sont significativement corrélées avec l'intensité de ce descripteur ( $p\text{-value} = 0,0029$ ), même si cette corrélation reste plutôt faible ( $r = 0,418$ ).

**Tableau 43.** Corrélation entre les teneurs en DMS, 2FMT, 3SH, et D,L-pipéritone et les intensités des descripteurs aromatiques étudiés

DMS			
<i>Descripteurs</i>	<i>r</i>	<i>p-value</i>	<i>corrélation</i>
Sous-bois	0,743	0,0001	positive
Truffe	0,587	0,004	positive
Fruits frais rouges et noirs	- 0,493	0,001	légèrement négative
3SH			
<i>Descripteur</i>	<i>r</i>	<i>p-value</i>	<i>corrélation</i>
Fruits frais rouges et noirs	- 0,333	0,001	légèrement négative
2FMT			
<i>Descripteurs</i>	<i>r</i>	<i>p-value</i>	<i>corrélation</i>
Empyreumatique	0,541	0,009	positive
Grillé	0,279	ns	-
D,L-pipéritone			
<i>Descripteur</i>	<i>r</i>	<i>p-value</i>	<i>corrélation</i>
Menthe	0,418	0,029	légèrement positive

ns : non significatif

L'interprétation pour le descripteur « *fruits frais rouges et noirs* » apparaît plus délicate. En effet, le cercle de corrélation de l'ACP et le test de Pearson révèlent qu'il est anti-corrélé au DMS ( $r = -0,493$ ,  $p\text{-value} = 0,001$ ) et au 3SH ( $r = -0,493$ ,  $p\text{-value} = 0,001$ ). Par ailleurs, il apparaît sur la distribution des vins issue de l'ACP (Figure 35b) que ce descripteur aromatique est principalement associé aux vins les plus jeunes (SEM08, SEM12 et MX13) dont les scores de typicité sont faibles et pour lesquels il est perçu comme plus intense (Annexe 16). Même si la conservation d'une composante de fruits frais a bien été associée à l'espace sensoriel du bouquet de vieillissement (Partie II - Chapitre 2), elle est plus subtilement perçue dans le cas de vins âgés. En revanche, dans les vins jeunes, cette composante aromatique primaire fruitée domine et n'a pas encore évolué vers un arôme tertiaire plus complexe, signature du bouquet de vieillissement.



**Figure 34.** (a) Cercle de corrélation de l'ACP représentant les corrélations entre la note de typicité, l'intensité des descripteurs aromatiques étudiés et les concentrations en marqueurs moléculaires.  
(b) distribution des 22 vins dégustés



### **3.2 Implication de certains paramètres du terroir sur les teneurs en DMS, 2FMT, 3SH et D,L-pipéritone et dans l'expression de la typicité du bouquet de vieillissement**

#### **3.2.1 Influence du millésime et de la contrainte hydrique sur la typicité**

Afin d'aller plus loin dans l'interprétation des résultats observés, nous nous sommes demandé de quelle manière le millésime modulait l'expression du bouquet de vieillissement et les teneurs en déterminants moléculaires associés.

Le concept de la typicité est très étroitement attaché au concept de terroir (Salette, 1997). Il est communément admis que la typicité sensorielle d'un vin est le fruit de quatre éléments inter-reliés du terroir : le site, le climat, l'encépagement et la nature du sol. Pour cette raison, il est probable qu'un changement dans les facteurs géologiques, géographiques et les conditions climatiques influencera la typicité d'un vin. L'influence du terroir sur l'expression de la typicité du bouquet de vieillissement avait d'ailleurs été soulignée dans l'étude conceptuelle menée auprès de professionnels de vin (Partie II – Chapitre 1).

Un facteur majeur de l'impact du terroir est associé au régime hydrique de la vigne. En effet, plusieurs travaux montrent que la qualité des vins ainsi que leur typicité en termes d'expression du terroir sont liées à une maturité achevée du raisin. Celle-ci est conditionnée en premier lieu par le contrôle d'une contrainte hydrique modérée de la vigne pendant la maturation du raisin (van Leeuwen *et al.*, 2004). Par le dosage des précurseurs cystéinylés des thiols variétaux dans le raisin, il a été montré qu'une contrainte hydrique modérée favorisait un enrichissement des baies de Sauvignon en précurseurs des thiols tandis qu'un stress hydrique important et prolongé diminuait leur potentiel aromatique (Tominaga *et al.*, 1998a ; Peyrot des Gachons *et al.*, 2005 ; Schüttler, 2012). De la même manière, de Royer Dupré *et al.* (2014) ont montré que les plus fortes concentrations en PDMS, ensemble des précurseurs du DMS, étaient observées pour les raisins ayant subi un stress hydrique, favorisant donc une libération plus importante du DMS au cours du vieillissement en bouteille.

Parmi les outils d'évaluation du statut hydrique de la vigne et en compléments d'outils physiologiques telle que la mesure du potentiel de tige (Choné *et al.*, 2001), la mesure du rapport isotopique  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$  dans les sucres des moûts permet d'évaluer l'état hydrique de la vigne pendant la maturation du raisin (Tregoat *et al.*, 2002).

Le rapport isotopique  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$  (ou  $\delta^{13}\text{C}$ ) mesuré sur les produits de la photosynthèse apparaît comme un bon indicateur de l'état hydrique de la plante pendant la période où ces produits ont été synthétisés. Plusieurs travaux ont démontré une corrélation entre la contrainte hydrique moyenne subie par la vigne au cours de la période de maturation du raisin et la valeur de  $\delta^{13}\text{C}$  mesuré sur les sucres du moût à partir d'un échantillon du raisin à maturité ou prélevé quelques semaines avant maturité (van Leeuwen *et al.*, 2009). Ainsi, le  $\delta^{13}\text{C}$  des sucres du raisin apparaît comme un indicateur pertinent pour évaluer le déficit hydrique au niveau d'une parcelle de vignoble. Les résultats varient de -20 ‰ (contrainte hydrique sévère) à -27 ‰ (aucune contrainte hydrique) (van Leeuwen *et al.*, 2009).

Dans le vin, le glucose du raisin est transformé en éthanol par les levures lors de la fermentation alcoolique. L'étude de cette bioconversion a montré qu'il existait une corrélation entre le  $\delta^{13}\text{C}$  des sucres du raisin et le  $\delta^{13}\text{C}$  de l'éthanol, ce dernier étant de 1,3 à 1,7 ‰ inférieur à celui des sucres du raisin (Rossmann *et al.*, 1996). L'avantage de cette technique réside donc dans le fait qu'elle permet d'obtenir des informations sur l'état hydrique de la vigne *a posteriori*, par la mesure du  $\delta^{13}\text{C}$  de l'éthanol du vin qui en est issu, comme le confirment les récents travaux de Guyon *et al.* (2015).

Dans le cadre de ce travail, nous avons voulu étudier s'il pouvait exister un lien entre l'expression du bouquet de vieillissement et le statut hydrique de la vigne pour les millésimes étudiés. Ainsi, il nous est apparu pertinent de mesurer le  $\delta^{13}\text{C}$  de l'éthanol des 22 vins sélectionnés afin d'apprécier l'existence d'un lien potentiel entre le stress hydrique des vignes ayant produit ces vins et leur typicité du bouquet de vieillissement. A notre connaissance, c'est la première fois que ce type de mesure est effectué dans des vins de millésimes anciens issus d'un même cru. Il est néanmoins important de préciser que la mesure du  $\delta^{13}\text{C}$  de l'éthanol ainsi réalisée reflète un état de stress hydrique moyenné : en effet, du fait de l'assemblage, l'état hydrique de chaque parcelle monovariétale (par exemple celles de Cabernet Sauvignon et Merlot qui sont les cépages majoritaires des assemblages) ne peut être évalué sélectivement par cette méthode.

Les données relatives à la mesure du  $\delta^{13}\text{C}$  obtenues sur l'éthanol des vins issus des trois vignobles étudiés (Margaux, Pomerol et Saint-Emilion), la note de typicité du bouquet de vieillissement ainsi que la note de qualité du millésime sont présentées dans le Tableau 44. La note de qualité du millésime est donnée par le bureau de courtage Tastet & Lawton de Bordeaux (van Leeuwen, données personnelles) et peut être interprétée comme une valeur prédictive du potentiel œnologique du raisin. Dans notre étude, il est intéressant de voir que le millésime 1998, pour les

séries Pomerol et Saint-Emilion (vins P98 et SEM 98), et 2004 pour la série Margaux (vin MX04), qui présentent les meilleures notes de typicité du bouquet de vieillissement sont associés à une contrainte hydrique forte (vin P98) ou modérée (vins MX04 et SEM98) de la vigne (Tableau 44). Ces trois vins présentent aussi les plus fortes concentrations des quatre marqueurs moléculaires aromatiques jugés discriminants au sens de la typicité du bouquet de vieillissement (Figure 33). Il apparaît donc que pour ces millésimes et dans ces vignobles considérés, potentiel œnologique, contrainte hydrique, temps de conservation en bouteille et concentration en marqueurs aromatiques ont été idéalement réunis pour permettre l'expression du bouquet de vieillissement au moment de leur dégustation. Une observation similaire est faite pour le millésime 2005 de la série Margaux (contrainte hydrique forte) et 2007 pour la série Pomerol (contrainte hydrique modérée) pour lesquels la typicité du bouquet de vieillissement est également élevée (5,0/10 et 5,2/10 respectivement).

Pour les séries Saint-Emilion et Pomerol, les millésimes 2005 et 2010 ont été jugés comme ceux de plus grand potentiel œnologique (notés respectivement à 20/20 et 19/20). Les deux vins SEM05 et P10 sont tous deux associés à une contrainte hydrique modérée (Tableau 44). Cependant, ils ne présentent pas une forte typicité de leur bouquet de vieillissement (notes respectives de 3,7/10 et 4,6/10). Ceci pourrait être interprété dans le sens où ces vins, au moment de leur dégustation, ne possédaient pas encore un bouquet de vieillissement, mais que compte-tenu du potentiel œnologique des raisins pour ces millésimes, il est probable qu'ils puissent développer un bouquet de vieillissement après quelques années de vieillissement en bouteille supplémentaires. En revanche, pour les séries Pomerol et Saint-Emilion, les vins du millésime 1996 dont le potentiel œnologique a été jugé légèrement supérieur à celui de 1998 (18/20) ne présentent pas de bouquet de vieillissement (notes respectives de 3,6/10 et 3,9/10). Ils sont associés à une contrainte hydrique modérée (P96) ou faible (SEM96). Dans ces deux cas, les concentrations de certains des marqueurs moléculaires considérés (DMS et 2FMT notamment) sont faibles (Figure 33). Même s'il est difficile à ce stade d'expliquer les faibles teneurs de ces deux marqueurs par l'impact d'une trop longue durée de conservation (conduisant à leur dégradation) ou de la contrainte hydrique associée à ce millésime (pouvant être par exemple à l'origine d'un PDMS plus faible), il apparaît que l'ensemble des critères n'était pas réuni pour permettre une expression optimale du bouquet de vieillissement de ces vins au moment de leur dégustation.

**Tableau 44.** Valeurs du  $\delta^{13}\text{C}$  de l'éthanol et notes de typicité du bouquet de vieillissement pour les vins des séries Margaux, Pomerol et Saint-Emilion

Appellation	Millésime	Code	Qualité du millésime (note /20)	Typicité bouquet de vieillissement (note /10, moyenne $\pm$ écart type)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	Contrainte hydrique
<b>Margaux</b>	1995	MX95	17	$4,0 \pm 1,5$	-24,5	forte
	2000	MX00	19	$4,1 \pm 1,1$	-25,3	modérée
	2004	MX04	17	$5,9 \pm 0,7$	-26,0	modérée
	2005	MX05	20	$5,0 \pm 1,3$	-24,3	forte
	2008	MX08	18	$4,5 \pm 1,2$	-27,1	faible
	2011	MX11	16	$4,0 \pm 1,2$	-26,3	faible
	2013	MX13	n.d	$2,9 \pm 0,8$	-25,8	modérée
<b>Pomerol</b>	1996	P96	18	$3,6 \pm 0,7$	-25,8	modérée
	1998	P98	17	$6,2 \pm 0,8$	-24,3	forte
	2001	P01	17	$4,6 \pm 1,3$	-26,2	modérée
	2004	P04	17	$3,2 \pm 1,0$	-26,2	modérée
	2007	P07	16	$5,2 \pm 1,4$	-25,9	modérée
	2010	P10	19	$4,6 \pm 1,2$	-25,6	modérée
	2012	P12	16	$2,2 \pm 0,6$	-27,5	faible
<b>Saint-Emilion</b>	1995	SEM95	17	$3,2 \pm 1,7$	-25,4	modérée
	1996	SEM96	18	$3,9 \pm 1,3$	-26,8	faible
	1998	SEM98	17	$5,9 \pm 1,5$	-26,2	modérée
	2001	SEM01	17	$5,0 \pm 1,5$	-27,0	faible
	2003	SEM03	18	$3,7 \pm 1,1$	-26,9	faible
	2005	SEM05	20	$3,7 \pm 0,9$	-25,5	modérée
	2008	SEM08	18	$3,3 \pm 1,3$	-27,5	faible
	2012	SEM12	16	$2,0 \pm 0,8$	-27,0	faible

n.d : non disponible

Concernant enfin les millésimes 2011 et 2012 pour lequel la contrainte hydrique a été faible (vins MX11, P12 et SEM12) il apparaît difficile de conclure quant à l'influence du stress hydrique sur la typicité du bouquet de vieillissement, du fait de la jeunesse des vins au moment de leur dégustation.

Ainsi, même si l'existence d'une contrainte hydrique modérée ou forte semblerait bien être un paramètre favorable à l'expression du bouquet de vieillissement, les données obtenues à ce stade

sont encore insuffisantes pour nous permettent de conclure rigoureusement sur son impact, en particulier sur les niveaux des précurseurs des quatre marqueurs moléculaires discriminants.

Pour valider ces premières observations et établir plus précisément le lien entre bilan hydrique, qualité du millésime, niveau des marqueurs moléculaires et présence d'un bouquet de vieillissement, il serait donc intéressant de compléter cette analyse par une étude sur des vins issus de vieux millésimes dont le stress hydrique a été inexistant ( $\delta^{13}\text{C}$  inférieur à -27 ‰) ou dont le potentiel œnologique du raisin est considéré comme faible (note inférieure à 15/20) sur lesquels seraient effectués à la fois l'évaluation de leur bouquet de vieillissement et la mesure des quatre marqueurs moléculaires discriminants.

### 3.2.2 Influence du cépage dominant dans les assemblages

Lorsque l'on parle des régions viticoles du bordelais, on évoque souvent deux rives, situées de part et d'autre de l'estuaire de la Gironde et de la Garonne: la rive gauche, où se situeront les appellations du Médoc (Haut-Médoc, Listrac-Médoc, Margaux, Pauillac, Saint-Estèphe et Saint-Julien), et la rive droite pour celles de Saint-Emilion et de Pomerol. A chaque rive correspond un terroir spécifique, donnant des vins au profil aromatique sensiblement différent d'une rive à l'autre. Chaque cépage ayant ses spécificités olfactives et gustatives, celles-ci arborent donc différentes tonalités selon le sol et le climat (Dubourdieu, 2003). Support de l'enracinement de la vigne, réservoir d'eau et de nutriments pour la plante, plus ou moins profond, plus ou moins humide avec une proportion variable d'éléments grossiers ou fins, le sol influe par ses caractéristiques sur la composition du raisin (teneur en sucres réducteurs, acidité totale, anthocyanes, polyphénols, etc) et modifie de manière complexe le caractère des vins (Trégoat *et al.*, 2002 ; Baumes, 2006 ; Peynaud & Blouin, 2006). Les travaux de Peyrot des Gachons *et al.* (2005) ont d'ailleurs montré que dans le vignoble bordelais, sur certains sols de graves filtrantes à faible réserve en eau et où un stress hydrique précoce et intense peut se manifester lors d'un été sec, la teneur en précurseurs cystéinylés dans les raisins est plus faible à la récolte que sur des sols calcaires. En effet, ces derniers, mieux pourvus en eau grâce aux remontées capillaires provenant de la roche poreuse, exercent une moindre contrainte hydrique sur la vigne.

Ainsi, sol et cépage sont indissociables, puisque la réussite et la constitution d'un cépage sont conditionnées par le type de sol sur lequel il évolue, le climat, l'altitude, l'exposition et la conduite de la vigne (van Leeuwen & Seguin, 2006 ; Vaudour, 2003 ; Tonietto & Carbonneau, 2004 ; Carbonneau *et al.*, 2007).

Les vins de Bordeaux résultent toujours d'un assemblage de plusieurs cépages, ce qui contribue à leur particularité et à leur réputation mondiale. Pour la rive gauche, le sol de graves est particulièrement propice à l'épanouissement du cépage Cabernet Sauvignon, qui en est le cépage majoritaire. L'arôme variétal du vin jeune et le bouquet de vieillissement du Cabernet Sauvignon sont aussi largement influencés par le millésime et la nature des sols. Selon Dubourdieu (2003), lorsque les conditions climatiques permettent d'atteindre une maturation optimale des raisins, « *le caractère aromatique du Cabernet Sauvignon est dominé par des notes de menthe, de réglisse et de bois de cèdre associées à des caractères empyreumatiques puissants évoquant le bois brûlé et la cendre froide. Cette complexité est atteinte dans les grands crus lors des meilleurs millésimes et peut se développer pendant plusieurs décennies en bouteille* ».

En revanche, le cépage Merlot prédomine dans les vins de rive droite, adapté aussi bien au terroir argilo-calcaire de Saint-Emilion qu'au sol de graves et d'argile de Pomerol, où la contrainte hydrique modérée se manifeste lors des bons millésimes.

Nous nous sommes demandé de quelle manière le cépage pouvait impacter le profil chimique et sensoriel des vins étudiés. Ainsi, les pourcentages de Cabernet Sauvignon pour la rive gauche (série Margaux) et Merlot pour la rive droite (série Pomerol) présents dans les assemblages des vins étudiés (Tableau 40) ont été comparés aux concentrations en marqueurs moléculaires déterminées dans ces mêmes vins. La série Saint-Emilion présentant un assemblage particulier (pas de cépage dominant), elle n'a pas été considérée dans cette étude.

Concernant l'assemblage dominé par le Merlot, aucun effet n'est observé sur les teneurs en marqueurs moléculaires étudiés (Tableau 45). En revanche, pour l'assemblage dominé par le Cabernet Sauvignon, il apparaît que la D,L-pipéritone est positivement corrélée avec la proportion de ce cépage dans les assemblages ( $r = 0,717$ ,  $p\text{-value} = 0,0004$ ).

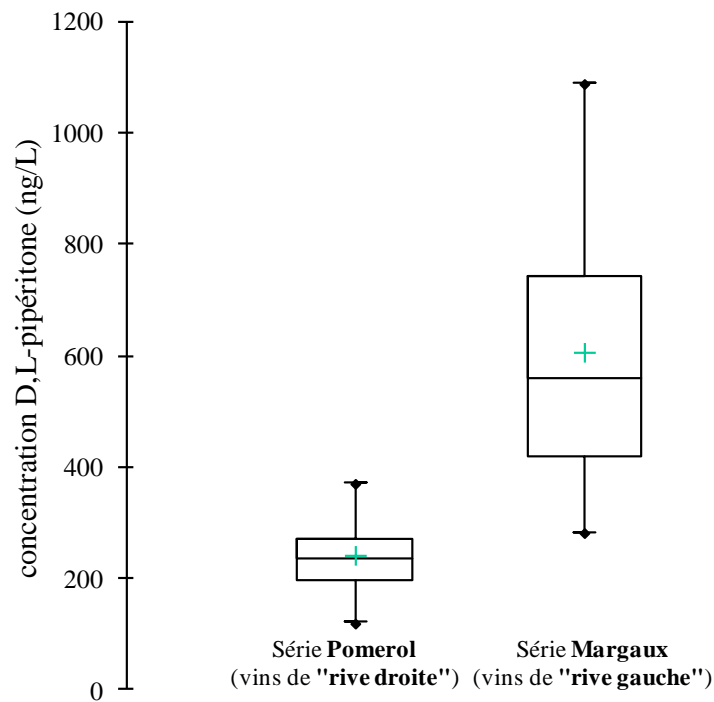
Ces résultats montrent donc un effet variétal pour la D,L-pipéritone, avec des teneurs significativement plus élevées ( $p\text{-value} = 0,001$ ) dans les vins de « rive gauche », riches en Cabernet Sauvignon (concentration moyenne :  $608 \pm 207$  ng/L) comparativement avec celles obtenues dans les vins de « rive droite » où le Merlot est majoritairement présent (concentration moyenne :  $243 \pm 36$  ng/L) (Figure 35).

**Tableau 45.** Corrélation entre le pourcentage de Merlot et Cabernet Sauvignon dans les assemblages et les teneurs en DMS, 2FMT, 3SH, et D,L-pipéritone dans les vins des séries Margaux (rive « gauche ») et Pomerol (rive « droite »).

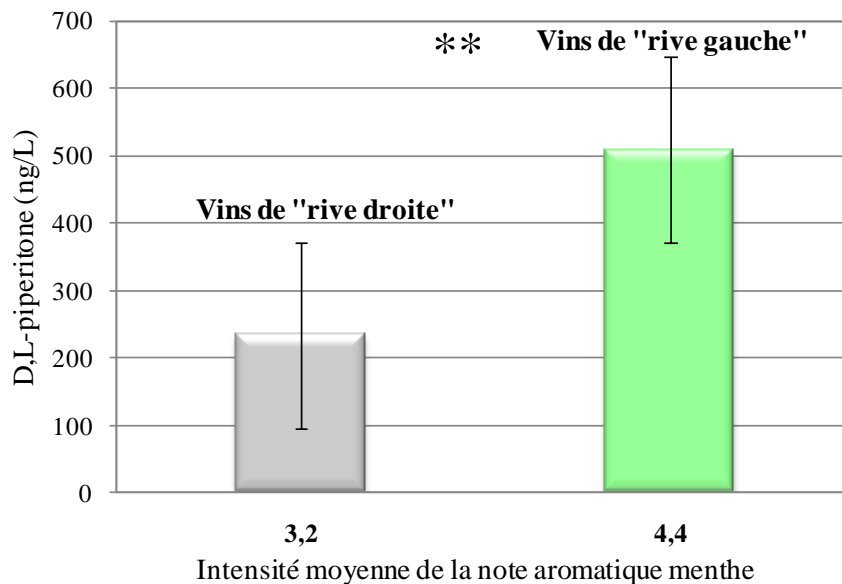
Rive droite (Merlot prédominant)			
<i>Composés</i>	<i>r</i>	<i>p-value</i>	<i>corrélation</i>
DMS	0,141	ns	-
2FMT	0,365	ns	-
3SH	0,196	ns	-
D,L-Pipéritone	0,052	ns	négative
Rive gauche (Cabernet Sauvignon prédominant)			
<i>Composés</i>	<i>r</i>	<i>p-value</i>	<i>corrélation</i>
DMS	-0,239	ns	-
2FMT	-0,232	ns	-
3SH	0,209	ns	-
D,L-Pipéritone	0,717	0,0004	positive

ns : non significatif

La description libre par un panel de professionnels des trente vins rouges de Bordeaux initialement étudiés avait mis en évidence que le descripteur « *menthe* » était plus fréquemment cité pour décrire l'arôme des vins de rive gauche que ceux de rive droite (Partie II - Chapitre 2, paragraphe 3.3.3, page 78). L'évaluation sensorielle de l'intensité du descripteur « *menthe* » réalisée sur les dix vins sélectionnés dans la première série de vins étudiés (Partie II - Chapitre 3) combinée à celle réalisée ici sur les 22 vins rouges, montre que la note « *menthe* » a également été perçue comme significativement plus intense dans les vins de rive gauche que dans ceux de rive droite ( $p\text{-value} = 0,005$ ) (Figure 36). Le test de corrélation de Pearson réalisé entre les concentrations en pipéritone trouvées dans ces vins et l'intensité du descripteur « *menthe* » a aussi montré que la D,L-pipéritone était significativement et positivement corrélée avec cette note aromatique ( $r = 0,566$ ,  $p\text{-value} = 0,004$ ). Ses teneurs ont également été trouvées significativement plus élevées dans les vins de rive gauche ( $p\text{-value} = 0,002$ ).



**Figure 35.** Box plot illustrant la distribution des teneurs en D,L-pipéritone (ng/L) pour les séries de vins Margaux et Pomerol issus de terroirs spécifiques (rive droite vs rive gauche)



**Figure 36.** Concentrations moyennes en D,L-pipéritone en fonction de l'intensité moyenne du descripteur « menthe » dans des vins rouges de rive gauche (n=11) et de rive droite (n=18). (\*\*): p-value < 0,01 ; les barres d'erreur indiquent l'écart type



#### **4. CONCLUSION**

Cette étude focalisée sur des séries de vins rouges issues de trois grands crus de la région bordelaise nous a tout d'abord permis d'évaluer l'impact de la durée de conservation en bouteille sur l'évolution du bouquet de vieillissement et de quatre marqueurs moléculaires discriminant associés : le DMS, le 2FMT, le 3SH et la D,L-pipéritone.

Hormis pour le 2FMT où une tendance à l'augmentation avec l'âge du vin est observée, il ne semble pas y avoir de corrélation claire entre la durée de vieillissement et la valeur de la note de typicité d'une part, la durée de vieillissement et les concentrations en DMS, 3SH, et D,L-pipéritone d'autre part.

Selon la série de vin considérée, la note de typicité augmente durant les dix ou seize premières années de vieillissement en bouteille, jusqu'à atteindre un maximum pour ensuite décliner. Une observation identique a pu être faite pour le DMS qui suit parfaitement l'évolution de la typicité au cours du temps. La corrélation avec les thiols volatils et la D,L-pipéritone dépend de la série de vin étudiée, avec une évolution similaire entre la typicité et les teneurs en D,L-pipéritone et 3SH pour la série Margaux, le 2FMT étant d'avantage corrélé à la typicité dans les séries Pomerol et Saint-Emilion. Cela indique donc que même si la durée de conservation semble nécessaire, elle n'est pas suffisante pour expliquer rigoureusement le développement du bouquet de vieillissement, et la notion de millésime semble donc primordiale à considérer. L'importance d'un effet millésime a été initiée par une étude de la contrainte hydrique sur l'expression de cette typicité. Ceci devra néanmoins être approfondi par rapport aux résultats encore préliminaires présentés dans cette partie. Pour mieux cerner son impact, il serait notamment intéressant de poursuivre cette étude par une analyse précise de la contrainte hydrique de chaque parcelle étudiée pour les millésimes à haut et bas potentiels, afin de rendre compte plus précisément de l'importance des conditions climatiques associées aux millésimes dans l'expression future du bouquet de vieillissement et de ses marqueurs moléculaires associés. Finalement, il apparaît que, pour qu'un bouquet de vieillissement s'exprime, deux paramètres doivent se combiner. Le facteur temps, c'est-à-dire la nécessité qu'un vin vieillisse plusieurs années en bouteille dans des conditions favorables à la libération et à la préservation d'un ensemble de molécules aromatiques, et le facteur millésime, où les conditions climatiques sont réunies pour l'obtention d'un potentiel aromatique important qui sera valorisé à la fois par des techniques culturales et par un itinéraire technique de vinification, conduisant à la production d'un vin de qualité et apte au vieillissement. Ainsi, un vin peut ne pas avoir de bouquet de vieillissement à un moment donné, tout en ayant un

« potentiel de bouquet de vieillissement » car il sera issu d'un millésime favorable, et saura exprimer alors son bouquet de vieillissement après quelques années supplémentaires.

L'étude ciblée sur certains attributs sensoriels clés du bouquet de vieillissement, a permis de confirmer la contribution du DMS dans les notes « truffe » et « sous-bois ». La nuance « empyreumatique » apparaît quant à elle bien corrélée aux teneurs en 2FMT alors qu'aucun lien n'a pu être établi entre le 2FMT et l'intensité de la note « grillé », confirmant ainsi les résultats précédemment obtenus (Partie III, Chapitre 1). Il est cependant intéressant de constater que les vins les plus jeunes des séries Margaux et Saint-Emilion (MX13, SEM12) ont été jugés comme les plus intenses pour ce descripteur (Annexe 16). Le rôle des composés volatils du bois transmis au vin durant l'élevage n'est donc pas à exclure. En effet, ces composés ont vraisemblablement un impact plus prononcé dans le caractère aromatique des vins jeunes, cette contribution s'atténuant avec le temps dans l'équilibre aromatique du bouquet de vieillissement.

Concernant l'implication directe du 3SH ou indirecte du DMS dans la note fruitée du bouquet de vieillissement, aucun lien n'a pu être établi. Dans la mesure où la perception de l'arôme des vins jeunes et d'avantage dominée par les nuances fruitées, l'inclusion de millésimes récents dans le panel de vins dégustés a pu constituer un biais pour l'évaluation sensorielle. En effet, les vins vieux, dont le fruité primaire et secondaire apparaît plus fondu avec les autres nuances aromatiques et donc moins dominant, ont vraisemblablement été jugés moins fruités que les vins jeunes (Peynaud & Blouin, 2006). D'autre part, il n'est pas exclu que d'autres composés chimiques responsables du fruité des vins rouges, comme les esters (Pineau *et al.*, 2009 ; Antalick *et al.*, 2011 ; Ribéreau-Gayon *et al.*, 2012 ; Lytra *et al.*, 2013) ou d'autres thiols variétaux (Bouchilloux *et al.*, 1998b ; Rigou *et al.*, 2014), soient présents à plus forte concentration dans les vins jeunes et impactent aussi la perception de cette note aromatique.

Enfin, les résultats obtenus ont mis en évidence la contribution de la D,L-pipéritone dans la note « menthe » des vins rouges de Bordeaux, et plus particulièrement pour les vins de la rive gauche. En effet, il semble exister un effet variétal pour ce composé, qui est présent à des teneurs significativement plus élevées dans les vins de « rive gauche », où le Cabernet Sauvignon est le cépage prédominant. L'origine variétale des terpènes dans les vins étant largement décrite dans la littérature (Strauss *et al.*, 1986 ; Martin *et al.*, 2010 ; Capone *et al.*, 2011 ; Antalick *et al.*, 2015a), cette spécificité liée au cépage n'est donc pas surprenante.

La nuance « menthe » a déjà été rapportée dans la littérature comme une composante spécifique du profil aromatique des vins issus de Cabernet Sauvignon (Robinson *et al.*, 2011c ; Robinson *et*

*al.*, 2012 ; Hjelmeland *et al.*, 2013). Certaines études ont également montré que l'arôme des vins issus d'assemblage comportant du Cabernet Sauvignon pouvait différer des vins monovariétaux, avec des effets suppresseurs ou amplificateurs de l'intensité des descripteurs aromatiques caractéristiques des cépages pris individuellement (Dooley *et al.*, 2012 ; Hopfer *et al.*, 2012 ; Hjelmeland *et al.*, 2013). L'ensemble de ces données bibliographiques confortent nos résultats et plus particulièrement les différences significatives d'intensités observées pour le descripteur « *menthe* » entre les vins de « rive gauche », dont les assemblages sont dominés par le Cabernet Sauvignon, et ceux de « rive droite », dominés par le Merlot.

Ces résultats suggèrent donc que certaines caractéristiques sensorielles du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux, et notamment la note « *menthe* », ont une origine variétale. Ainsi, il existerait certaines spécificités aromatiques au sein de la définition sensorielle générale de la typicité du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux, dépendant du terroir et modulant sa signature olfactive selon l'origine géographique des vins dans la région bordelaise.



---

## CONCLUSION GENERALE

---



La qualité des grands vins rouges est intimement liée à leur aptitude au vieillissement et au développement au cours du temps d'une complexité qui signe leur personnalité sensorielle. Le bouquet de vieillissement qu'acquiert un vin au cours de sa conservation en bouteille est un phénomène œnologique des plus fascinants et des plus recherchés par les grands amateurs de vin. Bien que quelques hypothèses aient déjà été émises, aucune démarche scientifique concernant la définition sensorielle et moléculaire du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux n'avait jusqu'alors été conduite de façon approfondie.

Les travaux effectués au cours de cette thèse proposent une stratégie d'étude de ce concept olfactif complexe et présentent des avancées sensorielles et moléculaires dans la compréhension de son expression. En outre, un lien avec certains paramètres du terroir dans le développement et la modulation aromatique du bouquet de vieillissement a pu être établi.

Grâce à une approche holistique séquencée en trois étapes, une définition sensorielle combinant dimensions conceptuelle et perceptuelle et partagée entre des professionnels du vin a pu émerger. Le niveau d'expertise est apparu particulièrement important pour appréhender et définir le bouquet de vieillissement, car il implique la mise en œuvre à la fois de connaissances œnologiques et de compétences sensorielles. Ainsi, des professionnels du vin, familiarisés à la dégustation des vins rouges de Bordeaux, ont été capables d'identifier de manière reproductible les vins présentant un bouquet de vieillissement et de caractériser les éléments constitutifs de cette typicité.

La définition sensorielle de la typicité du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux âgés de 10 à 20 ans s'articule principalement autour de sept notes aromatiques : « *sous-bois* », « *truffe* », « *fruits frais rouges et noirs* », « *épicé* », « *réglisse* », « *menthe* » et « *grillé* ». Dans cette représentation collective, ce « cœur sensoriel » peut être modulé et harmonisé avec d'autres nuances, notamment celles évoquant le caractère « *empyreumatique* ». La capacité des professionnels à différencier des vins considérés comme bons ou mauvais exemples du bouquet et vieillissement et la définition sensorielle associée nous ont alors permis de catégoriser les vins étudiés selon cette typicité, donnant ainsi les bases indispensables à son étude moléculaire ultérieure.

Une approche ciblée sur plusieurs familles de composés aromatiques a permis de souligner la contribution de certains composés soufrés volatils et plus particulièrement celle du DMS, du 2FMT et du 3SH dans l'expression aromatique du bouquet de vieillissement. Présents à des teneurs significativement plus élevées dans les vins possédant un bouquet de vieillissement, il a été montré

que ces composés odorants participaient activement à cette typicité. Par la suite, une méthodologie fondée sur la mise en œuvre de reconstitutions aromatiques après fractionnement en chromatographie liquide d'extraits de vins a permis d'identifier deux fractions modulant significativement l'intensité du descripteur « *menthe* » dans les vins étudiés. Une analyse combinant la GC-O à la GC-MS et focalisée sur ces deux fractions a permis d'isoler et de caractériser la D,L-pipéritone (ou 3-méthyl-6-(1-méthyléthyl)-2-cyclohexenone). Une corrélation entre les teneurs en D,L-pipéritone et la note de typicité du bouquet de vieillissement a pour la première fois été établie.

Dans une dernière partie, nous nous sommes interrogés sur l'effet de certains paramètres œnologiques et du terroir sur le développement et la modulation aromatique du bouquet de vieillissement et des teneurs en DMS, 2FMT, 3SH et D,L-pipéritone. L'effet de la durée de conservation des vins, l'influence du millésime et de la nature du cépage dominant dans les assemblages ont été spécifiquement étudiés, au fil de millésimes entre 1995 et 2013, et sur trois séries de vins issues chacune d'un même cru. Cette étude a montré que les vins présentant les plus fortes notes de typicité du bouquet de vieillissement possédaient également les teneurs en DMS, 2FMT, 3SH et D,L-pipéritone les plus élevées et a confirmé les contributions sensorielles du DMS dans les descripteurs « *sous-bois* » et « *truffe* », du 2FMT dans le descripteur « *empyreumatique* » et de la D,L-pipéritone dans le descripteur « *menthe* ». Il semble donc qu'un subtil équilibre des ces quatre marqueurs moléculaires et des notes sensorielles associées soit nécessaire pour rendre compte de l'accord aromatique caractérisant le bouquet de vieillissement. Les résultats n'ont cependant pas permis de définir une corrélation univoque entre l'âge du vin, la typicité du bouquet de vieillissement et les teneurs des quatre marqueurs moléculaires. Grâce à une étude préliminaire de l'effet du stress hydrique sur l'expression du bouquet de vieillissement, nous avons pu évaluer que certains millésimes, jugés de qualité et dont la contrainte hydrique a été forte ou modérée, ont permis la production de vins ayant un bouquet de vieillissement, nous suggérant alors que d'autres millésimes, pourraient développer cette typicité après quelques années de vieillissement supplémentaires. C'est le cas en particulier des millésimes 2005 et 2010. Concernant la D,L-pipéritone, une corrélation entre ses teneurs et le pourcentage en Cabernet Sauvignon des assemblages a également pu être établie. Ainsi, des teneurs significativement plus importantes en D,L-pipéritone ont été trouvées dans les vins rouges de Bordeaux dits de « *rive gauche* » pour lesquels ce cépage est prédominant. Dans ces vins, le descripteur « *menthe* » a par ailleurs été évalué comme significativement plus intense. Ces résultats suggèrent donc que certaines caractéristiques sensorielles du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux, et notamment la note « *menthe* », ont une origine variétale.



De manière générale, les résultats acquis au cours de cette thèse nous permettent de proposer un ensemble de caractéristiques sensorielles, moléculaires et œnologiques propres au bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux, tout en soulignant son caractère complexe et polymorphe. En effet, il apparaît primordial que facteur millésime et facteur temps se combinent harmonieusement pour que le bouquet de vieillissement puisse s'exprimer. Par ailleurs, les résultats obtenus sur le descripteur « *menthe* » suggèrent qu'il existerait certaines spécificités aromatiques au sein de la définition sensorielle générale de cette typicité, dépendant du terroir et modulant alors sa signature olfactive selon l'origine géographique des vins dans la région bordelaise.

Néanmoins, si les résultats présentés permettent d'avancer dans la compréhension du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux, de nombreux aspects restent encore à étudier. Trois axes peuvent alors être suggérés pour approfondir ce premier travail.

**Un axe sensoriel** qui permettra tout d'abord d'identifier l'existence d'interactions perceptives au sein des composés de la fraction volatile du vin. En effet, la seule connaissance de la nature et des concentrations des composés odorants n'est pas suffisante pour comprendre et rendre compte des différentes facettes de l'arôme du bouquet de vieillissement. En outre, la représentation conceptuelle dans l'enquête menée auprès des professionnels a permis de souligner la dynamique d'évolution des nuances aromatiques du bouquet de vieillissement d'un vin au cours de sa dégustation. Ainsi, cette dynamique d'expression aromatique pourrait être regardée en analysant l'évolution des profils sensoriels et chimiques au cours de la dégustation, et en ciblant plus particulièrement les quatre marqueurs moléculaires identifiés. Par ailleurs, le mécanisme de contribution du DMS à l'arôme du bouquet de vieillissement apparaît complexe et sa compréhension reste encore largement à explorer. En particulier, l'existence d'interactions perceptives entre cette molécule et certains composés aromatiques non discriminants au sens de la typicité du bouquet de vieillissement pourrait être approfondie. Il conviendra également d'évaluer l'impact direct ou indirect de la D,L-pipéritone dans l'expression du caractère menthé des vins rouges de Bordeaux. Ainsi, la détermination de son seuil de détection olfactif dans la reconstitution aromatique d'un vin devra être déterminée. De plus, il serait intéressant d'étudier, par une description olfactive, de quelle manière son niveau de concentration dans le vin peut entraîner une modification de la perception globale de l'arôme, et quels sont les descripteurs aromatiques les plus pertinents pour la décrire. Enfin, la D,L-piperitone devra être caractérisée

d'un point de vue stéréochimique, en distinguant et quantifiant ses deux énantiomères pour en évaluer sélectivement l'impact organoleptique dans l'expression du descripteur « *menthe* ».

**L'axe moléculaire** devra ensuite être poursuivi. Des travaux complémentaires sur le descripteur « *fruits frais rouges et noirs* » seront mis en œuvre, avec notamment l'étude spécifique d'autres composés chimiques potentiellement responsables, comme par exemple les esters éthyliques branchés. La recherche des déterminants moléculaires associés aux descripteurs « *épicé* », « *réglisse* » et « *grillé* » sera également entreprise. Un travail de reconstitutions aromatiques, analogue à celui effectué pour le descripteur « *menthe* », constituerait une approche intéressante et pertinente. Il s'agira par ailleurs de poursuivre la caractérisation chimique des deux autres zones odorantes mises en évidence et associées à la note « *menthe* », dans l'hypothèse où d'autres marqueurs moléculaires pourraient jouer un rôle dans cette tonalité aromatique, soit directement, soit indirectement *via* des interactions perceptives avec la pipéritone.

**L'axe œnologique** initié devra être approfondi, afin d'identifier les précurseurs de la pipéritone, de les quantifier, et d'évaluer leur conditions de libération et de conservation au cours des étapes de vinification, d'élevage et de vieillissement en bouteille des vins. De plus, mettre en place un suivi sensoriel et moléculaire sur un même vin au cours de son vieillissement apparaît indispensable pour étudier rigoureusement la cinétique d'évolution du bouquet de vieillissement et des marqueurs moléculaires associés durant la conservation en bouteille. Il s'agira enfin de valider nos premières observations et d'établir plus précisément le lien entre contrainte hydrique, qualité du millésime, teneurs en marqueurs moléculaires et présence d'un bouquet de vieillissement. Il serait pour cela intéressant, par une mesure du  $\delta^{13}\text{C}$  sur l'éthanol, de comparer nos résultats à ceux obtenus pour des vins issus de vieux millésimes, sans contrainte hydrique et dont le potentiel œnologique du raisin est considéré comme faible.

Finalement, ces premiers travaux dressent un profil sensoriel et moléculaire du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux et contribuent à ouvrir un nouveau champ dans la compréhension de la genèse de ce concept olfactif. Cela nous permettra entre autre d'évaluer de quelle manière interagissent concept de « *vin de garde* » et concept du « *bouquet de vieillissement* ». Ainsi, le décryptage des éléments représentatifs de la typicité du bouquet de vieillissement et des conditions favorisant son expression permettra par la suite d'orienter les pratiques viticultrices et œnologiques afin de favoriser le développement de ce « mystère enfermé dans la bouteille ».

---

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---



## A

- Aasen, A.J., Kimland, B., Almquist, S. & Enzell, C.R. (1972).** Tobacco chemistry 15 new tobacco constituents - the structures of five isomeric megastigmatrienones. *Acta Chemica Scandinava*, 26, 2573-2576.
- Acree, T. E., Barnard, J., & Cunningham, D. G. (1984).** A procedure for the sensory analysis of gas chromatographic effluents. *Food Chemistry*, 14(4), 273-286.
- Aghel, N., Yamini, Y., Hadjiakhoondi, A., & Pourmortazavi, S.M. (2004).** Supercritical carbon dioxide extraction of *Mentha pulegium* L. essential oil. *Talanta*, 62, 407-411.
- Amerine, M. A., & Roessler, E. B. (1983).** Wines, their sensory evaluation (2nd ed.). Freeman: San Francisco, USA.
- Andujar-Ortiz, I., Moreno-Arribas, M.V., Martín-Álvarez, P.J., & Pozo-Bayón, M.A. (2009).** Analytical performance of three commonly used extraction methods for the gas chromatography-mass spectrometry analysis of wine volatile compounds. *Journal of Chromatography A*, 1216, 7351-7357.
- Anness, B.J. & Bamforth, C.W. (1982).** Dimethyl sulfide : a review. *Journal of the Institute of Brewing*, 88, 244-252.
- Anocibar Beloqui, A., Kotseridis, Y., & Bertrand, A. (1996).** Détermination de la teneur en sulfure de diméthyle dans quelques vins rouges. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, 30, 167-170.
- Anocibar Beloqui, A. (1998).** Les composés soufrés volatils des vins rouges. Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 2.
- Antalick, G., Perello, M.-C., & de Revel, G. (2011).** Development, validation and application of a specific method for the quantitative determination of wine esters by headspace-solid phase microextraction-gas chromatography-Mass Spectrometry. *Food Chemistry*, 1214, 1236-1245.
- Antalick, G., Tempere, S., Suklje, K., Blackman, J.W., Deloire, A., de Revel, G. & Schmidtke, L.M. (2015a).** Investigation and sensory characterization of 1,4-cineole: a potential marker of Australian Cabernet Sauvignon wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63(41), 9103-9111.

**Antalick, G., Tempere, S., de Revel, G., & Schmidtke, L.M. (2015b).** In *Oeno 2015, 10<sup>th</sup> symposium*. Bordeaux, France.

**Ares, G., Giménez, A., & Gámbaro, A. (2008).** Understanding consumers' perception of conventional and functional yogurts using word association and hard laddering. *Food Quality and Preference*, 19, 636-643.

**Ares, G., & Deliza, R. (2010).** Studying the influence of package shape and colour on consumer expectations of milk desserts using word association and conjoint analysis. *Food Quality and Preference*, 21, 930-937.

**Aronson, J., & Ebeler, S.E. (2004).** Effect of polyphenol compounds on the headspace volatility of flavors. *American Journal of Enology and Viticulture*, 55, 13-21.

**Arthur, C.L., & Pawliszyn, J. (1990).** Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. *Analytical Chemistry*, 62, 2145-2148.

**Atanasova, B., Thomas-Danguin, T., Chabanet, C., Langlois, D., Nicklaus, S., & Etiévant, P. (2005a).** Perceptual interactions in odour mixtures: odour quality of binary mixtures of woody and fruity odorants of wine. *Chemical Senses*, 30, 209-217.

**Atanasova, B., Thomas-Daguin, T., Langlois D., Niklaus, S., Chabanrt, C., & Etiévant P. (2005b).** Perception of wine fruity and woody notes: influence of peri-threshold odorants. *Food Quality and Preference*, 16, 504-510.

**Aznar, M., Lopez, R., Cacho, J.F., & Ferreira, V. (2001).** Identification and quantification of impact odorants of aged red wines from Rioja. *American Journal of Enology and Viticulture*, 42, 109-112.

## B

---

**Bailly, S., Jerkovic, V., Marchand-Brynaert, J., & Collin, S. (2006).** Aroma extraction dilution analysis of Sauternes wines. Key role of polyfunctional thiols. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 7227-7234.

**Ballester, J., Dacremont, C., Fur, Y. L., & Etievant, P. (2005).** The role of olfaction in the elaboration and use of the Chardonnay wine concept. *Food Quality and Preference*, 16(4), 351-359.

- Ballester, J., Patris, B., Symoneaux, R., & Valentin, D. (2008).** Conceptual vs. perceptual winespaces: Does expertise matter. *Food Quality and Preference*, 19(3), 267-276.
- Barbe J-C., & Bertrand A. (1996).** Quantitative analysis of volatile compounds stemming from oak wood. *Journal des Sciences et Techniques de la Tonnellerie*, 2, 77-88.
- Barbe, J-C., Pineau, B., & Silva Ferreira, A. C. (2008).** Instrumental and sensory approaches for the characterization of compounds responsible for wine aroma. *Chemistry and Biodiversity*, 5(6), 1170-1183.
- Barthelemy, J. (1998).** Evaluation d'une grandeur sensorielle complexe : description quantifiée. *Evaluation sensorielle. Manuel méthodologique* (pp 149-169). SSHA: Paris.
- Baumes, R., Wirth, J., Bureau, S., Günata, Y., & Razungles, A. (2002).** Biogeneration of C13-norisoprenoid compounds: experiments supportive for an apo-carotenoid pathway in grapevines. *Analytica Chimica Acta*, 458(1), 3-14.
- Baumes, R. (2006).** Le potentiel aromatique des raisins, un paramètre multiple. In *Proceedings of Mondiaviti* (pp 111-118), Bordeaux, France.
- Baumes, R. (2009).** Wine aroma precursors. In *Wine Chemistry and Biochemistry* (pp. 251-274). Springer: New York, USA.
- Bende, M., & Nordin, S. (1997).** Perceptual Learning in Olfaction: Professional Wine Tasters versus Controls. *Physiology & Behavior*, 62(5), 1065-1070.
- Bindon, K. A., Dry, P. R., & Loveys, B. R. (2007).** Influence of plant water status on the production of C13-norisoprenoid precursors in *Vitis vinifera* L. cv. Cabernet Sauvignon grape berries. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(11), 4493-4500.
- Blanchard, L. (1999).** Caractérisation de la fraction volatile d nature soufrée dans les vins de Cabernet et Merlot. Etude de son évolution au cours de l'élevage en barriques. In *Proceedings of Oenologie 99 6<sup>th</sup> symposium* (pp 501-505). Tec et Doc Lavoisier : Paris, France.
- Blanchard, L. (2000).** Recherches sur la contribution de certains thiols volatils à l'arôme des vins rouges. Etude de leur genèse et de leur stabilité. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 2.

**Blanchard, L., Tominaga, T., & Dubourdieu, D. (2001).** Formation of furfurylthiol exhibiting a strong coffee aroma during oak barrel fermentation from furfural released by toasted staves. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 4833-4835.

**Blanchard, L., Darriet, D., & Dubourdieu, D. (2004).** Reactivity of 3-mercaptohexanol in red wine: impact of oxygen, phenolic fractions, and sulfur dioxide. *American Journal of Enology and Viticulture*, 55, 115-120.

**Bloem, A. (2005).** Activités glycosidases chez *Oenococcus oeni* : importance dans la libération de la vanilline à partir de bois de chêne. Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 2.

**Boidron, J. N., Chatonnet, P., & Pons, M. (1988).** Effects of wood on aroma compounds of wine. *Connaissance de la Vigne et du Vin*, 22(4), 275-294.

**Bottois, N. (2007).** Test en Saumurois - Touraine du modèle de terrain développé sur le vignoble de l'Anjou pour la caractérisation des terroirs. Rapport final de septembre 2001 à avril 2006 (pp 139). INRA-UVV, France.

**Bouchilloux, P., Darriet, P., & Dubourdieu, D. (1998a).** Identification du 2-méthyl-3-furanthiol, un composé très odorant dans les vins. *Vitis*, 37(4), 177-180.

**Bouchilloux, P., Darriet, P., Henry, R., Lavigne-Cruège, V., & Dubourdieu, D. (1998b).** Identification of volatile and powerful odorous thiols in Bordeaux red wine varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 3095-3099.

**Brenna, E., Fuganti, C., & Serra, S. (2005).** Enantioselective perception of chiral odorants. *Tetrahedron : Asymmetry*, 14, 1-42.

**Brochet, F., & Dubourdieu, D. (2001).** Wine descriptive language supports cognitive specificity of chemical senses. *Brain and Language*, 77(2), 187-196.

**Buettner, A. (2004).** Investigation of potent odorants and afterodor development in two chardonnay wines using the buccal odor screening system (BOSS). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 2339-2346.

**Burin, V.M., Marchand, S., de Revel, G., & Bordignon-Luiz, M.T. (2013).** Development and validation of method for heterocyclic compounds in wine : Optimization of HS-SPME conditions applying a response surface methodology. *Talanta*, 117, 87-93.



**Buttery, R. G., Seifert, R. M., Guadagni, D. G., Black, D. R., & Ling, L. C. (1968).** Characterization of some volatile constituents of carrots. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 16, 1009-1015.

## C

---

**Cabredo-Pinillos, S., Cedron-Fernandez, T., Gonzalez-Briongos, M., Puente-Pascual, L., & Saenz-Barrio, C. (2006).** Ultrasound-assisted extraction of volatile compounds from wine samples : Optimisation of the method. *Talanta*, 69, 1123-1129.

**Cadahia, E., Fernández de Simón, B., & Jalocho, J. (2003).** Volatile compounds in Spanish, French, and American oak woods after natural seasoning and toasting. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 5923-5932.

**Cadahia, E., Fernández de Simón, B., Sanz, M., Poveda, P., & Colio, J. (2009).** Chemical and chromatic characteristics of Tempranillo, Cabernet Sauvignon and Merlot wines from DO Navarra aged in Spanish and French oak barrels. *Food Chemistry*, 115(2), 639-649.

**Cadot, Y. (2006)** Le lien du vin au terroir : complexité du concept de typicité. *Revue des Œnologues*, 118, 9-11.

**Cadot, Y. (2010).** Influence de la date de vendange sur les composés phénoliques de la baie de raisin : conséquences pour la typicité du vin Thèse de Doctorat, SupAgro Montpellier, France.

**Cadot Y., Caillé S., Samson A., Barbeau G., & Cheynier, V. (2010).** Sensory dimension of wine typicality related to a terroir by Quantitative Descriptive Analysis, Just About Right analysis and typicality assessment. *Analytica Chimica Acta*, 660, 53-62.

**Cadot, Y., Caillé, S., Thiollot-Scholtus, M., Samson, A., Barbeau, G., & Cheynier, V. (2012).** Characterisation of typicality for wines related to terroir by conceptual and by perceptual representations. An application to red wines from the Loire valley. *Food Quality and Preference*, 24(1), 48-58.

**Camara, J.S., Alves, M.A., & Marques, J.C. (2006).** Development of headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry methodology for analysis of terpenoids in Madeira wines. *Analytica Chimica Acta*, 555, 191-200.

**Camara, J.S., Alves, M.A., & Marques, J.C. (2007).** Classification of Boal, Malvazia, Sercial and Verdelho wines based on terpenoid patterns. *Food Chemistry*, 101, 475-484.

**Campo, E., Do, B.V., Ferreira, V., & Valentin, D. (2008).** Aroma properties of young Spanish monovarietal white wines: a study using sorting task, list of terms and frequency of citation. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 14(2), 104-115.

**Campo, E., Ballester, J., Langlois, J., Dacremont, C., & Valentin, D. (2010).** Comparison of conventional descriptive analysis and a citation frequency-based descriptive method for odor profiling : an application to Burgundy Pinot noir wines. *Food Quality and Preference*, 21(1), 44-55.

**Canuti, V., Conversano, M., Li Calzi, M., Heymann, H., Matthew, M. A., & Ebeler, S.E. (2009).** Headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry for profiling free volatile compounds in Cabernet Sauvignon grapes and wines. *Journal of Chromatography A*, 1216, 3012-3022.

**Capone, D.L., Sefton, M.A., Hayasaka, Y., & Jeffery, D.W. (2010).** Analysis of precursors to wine odorant 3-mercaptophexan-1-ol using HPLC-MS/MS : resolution and quantitation of diastereomers of 3-S-cysteinylhexan-1-ol and 3-S-glutathionylhexan-1-ol. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(3), 1390-1395.

**Capone, D.L., Van Leeuwen, K., Taylor, D.K., Jeffery, D.W., Pardon, K.H., Elsey, G.M., & Sefton, M.A. (2011).** Evolution and occurrence of 1,8-Cineole (Eucalyptol) in Australian Wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59, 953-959.

**Capone, D.L., Jeffery, D.W., & Sefton, M.A. (2012).** Vineyard and fermentation studies to elucidate the origin of 1,8-Cineole in Australian red wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60, 2281-2287.

**Carbonneau, A., Deloire, A., & Jaillard, B. (2007).** *La vigne. Physiologie, terroir, culture*. Dunod : Paris, France.

**Carrillo, J.D., Garrido-López, A., & Tena, M.T. (2006).** Determination of volatile oak compounds in wine by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1102, 25-36.

**Casabianca, F., Sylvander, B., Noel, Y., Beranger, C., Coulon, J.B., & Roncin, F. (2005).** Terroir et typicité : deux concepts clés des appellations d'origine contrôlée, essai de définitions scientifiques et opérationnelles. In *Restitution des travaux de recherches sur les indications et appellations d'origine géographiques* (pp 199-213). INAO: Paris.

**Casabianca, F. (2012).** Qu'est-ce qu'un produit typique? Qu'est-ce que la typicité ? *Conférence Vins de terroir, vins typiques*, Angers, France.

**Castro, R., Natera, R., Benitez, P., & Barroso, C.G. (2004).** Comparative analysis of volatile compounds of 'fino' sherry wine by rotatory and continuous liquid-liquid extraction and solid-phase microextraction in conjunction with gas chromatography-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 513(1), 141-150.

**Cerny, C., & Guntz-Dubini, R. (2008).** Identification of 5-Hydroxy-3-mercapto-2-pentanone in the Maillard reaction of thiamine, cysteine, and xylose. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 10679-10682.

**Chalchat, J.C., Muhayimana, A., Habimana, J. B., & Chabard, J.L. (1997).** Chemical composition of essential oils of ten eucalyptus species growing in Ruhande arboretum, Butare, Rwanda. *Journal of Essential Oil Research*, 9(2) 159-165.

**Chambers, E., & Smith E.A. (1993).** Effects of testing experience on performance of trained sensory panelists. *Journal of Sensory Studies*, 8, 155-166.

**Charters, S., & Pettigrew, S. (2007).** The dimensions of wine quality. *Food Quality and Preference*, 18, 997-1007.

**Chatonnet, P. (1991).** Influence des procédés de tonnellerie et des conditions d'élevage sur la composition et la qualité des vins élevés en fût de chêne. Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 2.

**Chatonnet, P., & Dubourdieu, D. (1998).** Comparative study of the characteristics of American white oak (*Quercus alba*) and European oak (*Q. petraea* and *Q. robur*) for production of barrels used in aging of wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, 49, 79-86.

**Chatonnet, P., Cutzach, I., Pons, M., & Dubourdieu, J. (1999).** Monitoring toasting intensity of barrels by chromatographic analysis of volatile compounds from toasted oak wood. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 4310-4318.

**Chollet, S., & Valentin, D. (2000).** Le degré d'expertise a-t-il une influence sur la perception olfactive? Quelques éléments de réponse dans le domaine du vin. *L'Année psychologique*, 100(1), 11-36.

**Chollet, S., & Valentin, D. (2001).** Impact of training on beer flavor perception and description: Are trained and untrained subjects really different? *Journal of Sensory Studies*, 16, 601-618.

**Choné, X., Van Leeuwen, C., Dubourdieu, D., & Gaudillere, J.P. (2001).** Stem water potential is a sensitive indicator for grapevine water status. *Annals of Botany*, 87(4), 447-483.

**Chrea, C., Valentin, D., Sulmont-Rosse, C., Nguyen, D.H., & Abdi, H. (2005).** Semantic, typicality and odor representation: A cross-cultural study. *Chemical Senses*, 30, 37-49.

**Coetzee, C., & du Toit, W.J. (2012).** A comprehensive review on Sauvignon blanc aroma with a focus on certain positive volatile thiols. *Food Research International*, 45, 287-298.

**Cooper, M. (2008).** Wine atlas of New Zealand. Hachette Livre: Auckland, Nouvelle-Zélande.

**Croteau, R., & Gershenzon, J. (1994).** Genetic control of monoterpene biosynthesis in mints (*Mentha lamiaceae*). *Recent Advances in Phytochemistry*, 28, 193-229.

**Cullere, L., Escudero, A., Cacho, J., & Ferreira, V. (2004).** Gas chromatography-olfactometry and chemical quantitative study of the aroma of six premium quality Spanish aged red wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 1653-1660.

**Cutzach, I., Chatonnet, P., Henry, R., & Dubourdieu, D. (1999).** Identifying new volatile compounds in toasted oak. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 47, 1663-1667.

## D

---

**Dacremont, C., & Vickers, Z. (1994).** Classification of cheeses according to their closeness to the cheddar cheese concept. *Journal of Sensory Studies*, 9, 237-246.

**Dagan, L. (2006).** Potentiel aromatique des raisins de *Vitis vinifera* L. cv. Petit Manseng et Gros Manseng. Contribution à l'arôme des vins de pays Côtes de Gascogne. Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Montpellier.

**Dagan, L., & Schneider, R. (2012).** Le sulfure de diméthyle : quels moyens pour gérer ses teneurs dans les vins en bouteille ? In *Actes de colloque du projet Vinaromas* (pp 11-15). Toulouse, France.

**Darriet, P. (1993).** L'arôme et les précurseurs d'arôme du Sauvignon. Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 2.

- Darriet, P., Tominaga, T., Lavigne, V., Boidron, J. N., & Dubourdieu, D. (1995).** Identification of a powerful aromatic component of *Vitis Vinifera* L. var. Sauvignon wines: 4-mercapto-4-methylpentan-2-one. *Flavour Fragrance Journal*, 10, 385-392.
- Darriet, P., Gheusi, G., Mouret, A., Ortega-Perez, I., Vincent, J.D., & Lledo, P.M. (2009).** In *9e Congrès de neurosciences*. Bordeaux, France.
- Davies, N.W. (1990).** Gas chromatographic retention indices of monoterpenes and sesquiterpenes on methyl silicone and Carbowax 20M phases. *Journal of Chromatography A*, 503, 1-24.
- Deibler, K.D., Acree, T.E., & Lavin, E.H. (1999).** Solid phase microextraction application in gas chromatography/olfactometry dilution analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 1616-1618.
- Delaquis, P. J., Stanich, K., Girard, B., & Marza, G. (2002).** Antimicrobial activity of individual and mixed fractions of dill, cilantro, coriander and eucalyptus essential oils. *International Journal of Food and Microbiology*, 74, 101-109.
- De Mora, S. J., Eschenbruch, R., Knowles, S.J., & Spedding, D.J. (1986).** The formation of dimethyl sulphide during fermentation using a wine yeast. *Food Microbiology*, 3, 27-32.
- De Mora, S.J., Knowles, S.J., Eschenbruch, R., & Torrey, W.J. (1987).** Dimethyl sulfide in some Australian red wines. *Vitis*, 26, 79-84.
- De Revel, G. (1992).** Le diacétyl, les composés dicarbonylés et leurs produits de réactions dans les vins. Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 2.
- De Revel, G., & Bertrand, A. (1993).** A method for detection of carbonyl compounds in wine : glyoxal and methylglyoxal, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 61, 267-272.
- De Revel, G., Martin, N., Pripis-Nicolau, L., Lonvaud-Funel, A., & Bertrand, A. (1999).** Contribution to the knowledge of malolactic fermentation influence on wine aroma. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 4003-4008.
- De Royer-Dupré, N., Schneider, R., Payan, J.C., Salançon, E., & Razungles, A. (2014).** Effects of Vine Water Status on Dimethyl Sulfur Potential, Ammonium, and Amino Acid Contents in Grenache Noir Grapes (*Vitis Vinifera*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62, 2760–2766.

- Del Alamo, M., Nevares, I., & Carcel, L.M. (2006).** Redox potential evolution during red wine aging in alternative systems. *Analytica Chimica Acta*, 563(1), 223-228.
- Diaz-Maroto, M.C., Schneider, R., & Baumes, R. (2005).** Formation pathways of ethyl esters of branched short chain fatty acids during wine aging. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 3503-3509.
- Diaz-Maroto, M.C., Guchu, E., Castro-Vasquez, L., de Torres, C., & Perez-Coello, M.S. (2008).** Aroma active compounds of American oak (*Quercus alba*) and French, Hungarian and Russian oak woods (*Quercus petraea*) studied in gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-olfactometry. *Flavour Fragrance Journal*, 23, 93-98.
- Dikanovic-Lucan, Z., & Palic, A. (1995).** Redox potential in the wine making process: a review. Bulletin de l'O.I.V., 68, 762-779.
- Dooley, L.L., Threlfall, R.T., Meullenet, J-F., & Howard, L.R. (2012).** Compositional and sensory impacts from blending red wine varietals. *American Journal of Enology and Viticulture*, 63(2), 241-250.
- Dubourdieu, D. (2003).** Expression et complémentarité des cépages sur les différents terroirs de Bordeaux. *Conférence donnée à la Société Chimique de Genève*, Université de Genève, Suisse.
- Dubourdieu, D., & Tominaga, T. (2009).** Polyfunctional thiol compounds. In *Wine Chemistry and Biochemistry* (pp. 275-293). Springer: New York, USA.
- Dubourdieu, D. (2012).** La valeur du vin entre nature et culture, réflexions sur le goût mondial et la typicité des vins. In *Oeno 2011, 9e Symposium International d'Œnologie de Bordeaux* (pp 3-6). Dunod : Paris, France.
- Dubois, P. (1993).** Les arômes des vins et leurs défauts. *Revue Française d'Œnologie*, 144, 63-72.
- Dufour, C., & Bayonove, C.L. (1999a).** Influence of wine structurally different polysaccharides on the volatility of aroma substances in a model system. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 671-677.
- Dufour, C., & Bayonove, C.L. (1999b).** Interactions between wine polyphenols and aroma substances. An insight at the molecular level. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 678-684.
- Du Plessis, C., & Loubser, G. (1974).** The bouquet of "late harvest" wine. *Agrochemophysics*, 6, 49-52.

**Dupont, J. (2005).** Comment la garde vient aux vins. *Le point*, 1721, 168-197.

**Dziadas, M., & Jelen, H.H. (2010).** Analysis of terpenes in white wines using SPE–SPME–GC/MS approach. *Analytica Chimica Acta*, 677, 43-49.

## E

**Ebeler, S.E. (2001).** Analytical chemistry: Unlocking the secrets of wine flavor. *Food Review International*, 17, 45-64.

**Ebeler, S.E., & Thorngate, J.H. (2009).** Wine chemistry and flavor: Looking into the crystal glass. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 8098-8108.

**Ebeler, S.E. (2012).** Gas chromatographic analysis of wines: Current applications and future trends. In *Gas Chromatography*. (pp. 689-710). Elsevier: Amsterdam, Pays-Bas.

**Eggers, N.J., Bohna, K., & Dooley, B. (2006).** Determination of vitispirane in wines by stable isotope dilution assay. *American Journal of Enology and Viticulture*, 57(2), 226-232.

**Elaissi, A., Marzouki, H., Medini, H., Larbi Khouja, H., Farhat, F., Lynene, F., Harzallah-Skhiri, F., & Chemli, R. (2010).** Variation in volatile leaf oils of 13 Eucalyptus species harvested from Souinet arboreta (Tunisia). *Chemistry and Biodiversity*, 7(4), 909-921.

**Eriksson, C. (1981).** *Maillard reactions in food: chemical, physiological and technological aspects*. Pergamon Press: Oxford, Royaume-Uni.

**Escoffier, B., & Pages, J. (1998).** Analyses factorielles simples et multiples. Dunod : Paris, France.

**Escudero, A., Gogorza, B., Melus, M.A., Ortin, N., Cacho, J., & Ferreira, V. (2004).** Characterization of the aroma of a wine from maccabeo. Key role played by compounds with low odor activity values. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(11), 3516-3524.

**Escudero, A., Campo, E., Fariña, L., Cacho, J., & Ferreira, V. (2007).** Analytical characterization of the aroma of five premium red wines. Insights into the role of odor families and the concept of fruitiness of wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 4501-4510.

**Etiévant, P. (1981).** Volatile phenol determination in wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 29, 65-67.

**Etiévant, P. X., Issanchou, S. N., Marie, S., Ducruet, V., & Flanzy C. (1989).** Sensory impact of volatile phenols on red wine aroma: influence of carbonic maceration and time of storage. *Sciences des Aliments*, 9, 19-33.

**Etiévant P. (1991).** Wine. In *Volatile compounds in foods and beverages* (pp. 483-546). Decker: New-York, USA.

## F

---

**Falcao, L. D., Lytra, G., Darriet, P., & Barbe, J. C. (2012).** Identification of ethyl 2-hydroxy-4-methylpentanoate in red wines, a compound involved in blackberry aroma. *Food Chemistry*, 132(1), 230-236.

**Fedrizzi, B., Magno, F., Badocco, D., Nicolini, G., & Versini, G. (2007a).** Aging effects and grape variety dependence on the content of sulfur volatiles in wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 10880-10887.

**Fedrizzi, B., Magno F., Moser, S., Nicolini, G., & Versini, G. (2007b).** Concurrent quantification of light and heavy sulphur volatiles in wine by headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography/mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 21, 707-714.

**Fedrizzi, B., Pardon, K.H., Sefton, M.A., Elsey, G.M. & Jeffery, D.W. (2009).** First identification of 4-S-glutathionyl-4-methylpentan-2-one, a potential precursor of 4-mercapto-4-methylpentan-2-one in Sauvignon blanc juice. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(3), 991-995.

**Ferina, L., Boidi, E., Carrau, F., Versini, G., & Dellacassa, E. (2005).** Terpene compounds as possible precursors of 1,8-cineole in red grapes and wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 1633-1636.

**Fernández de Simón, B., Sanz, M., Cadahía, E., T. Poveda, P., & Broto, M. (2003).** Chemical characterization of oak heartwood from Spanish forests of *Quercus pyrenaica* (Wild.). Ellagitannins, low molecular weight phenolic, and volatile compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(21), 8314-8321.



**Fernández de Simón, B., Cadahía, E., T. Hernández, T., & Estrella, I. (2006).** Evolution of oak-related volatile compounds in a Spanish red wine during 2 years bottled, after aging in barrels made of Spanish, French and American oak wood. *Analytica Chimica Acta*, 563(1-2), 198-203.

**Fernández de Simón, B., Cadahia, E., del Alamo, M., & Nevares, I. (2010a).** Effect of size, seasoning and toasting in the volatile compounds in toasted oak wood and in a red wine treated with them. *Analytica Chimica Acta*, 660, 211-220.

**Fernández de Simón, B., Cadahia, E., Muiño, I., del Alamo, M., & Nevares, I. (2010b).** Volatile composition of toasted oak chips and staves and of red wine aged with them. *American Journal of Enology and Viticulture*, 61, 157-165.

**Ferreira, V., Hernández-Orte, P., Escudero, A., López, R., & Cacho, J. (1999).** Semi-preparative reversed-phase liquid chromatographic fractionation of aroma extracts from wine and other alcoholic beverages. *Journal of Chromatography A*, 864(1), 77-88.

**Ferreira, V., Lopez, R., & Cacho, J.F. (2000).** Quantitative determination of the odorants of young red wines from different grape varieties. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80, 1659–1667.

**Ferreira, V., Aznar, M., Lopez, M., & Cacho, J. (2001a).** Quantitative gas-chromatography-olfactometry carried out at different dilutions of an extract. Key differences in the odor profiles of four high-quality Spanish aged red wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(10), 4818-4824.

**Ferreira, V., Lopez, R., & Aznar, M. (2001b).** Olfactometry and aroma extract dilution analysis of wines. In *Analysis of Taste and Aroma* (pp. 89–122). Springer-Verlag: Berlin, Allemagne.

**Ferreira, V., Ortín, N., Escudero, A., López, R., & Cacho, J. (2002).** Chemical characterization of the aroma of Grenache rosé wines: Aroma extract dilution analysis, quantitative determination, and sensory reconstitution studies. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 4048-4054.

**Ferreira, V. (2012).** Bases moléculaires de l'arôme du vin. In *Actes de colloque du projet Vinaromas*. Toulouse, France.

**Ferreira, V., Bueno, M., Franco-Luesma, E., Culleré, L., & Fernandez-Zurbano, P. (2014).** Key changes in wine aroma active compounds during bottle storage of Spanish red wines under different oxygen levels. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62(41), 10015-10027.

**Francis, I.L., & Newton, J.L. (2005).** Determining wine aroma from compositional data. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 11, 114-126.

**Frank, S., Wollmann, N., Schieberle, P., & Hofmann, T. (2011).** Reconstitution of the flavor signature of Dornfelder red wine on the basis of the natural concentrations of its key aroma and taste compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59, 8866-8874.

**Fuller, G. H., Steltenkamp, R., & Tisserand, G. A. (1964).** The gas chromatography with human sensor: Perfumer model. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 116, 711-724.

## G

---

**Garde-Cerdan, T., & Ancin-Azpilicueta, C. (2006).** Review of quality factors on wine ageing in oak barrels. *Trends in Food Science and Technology*, 17, 438-447.

**Gawel, R. (1997).** The use of language by trained and untrained experienced wine tasters. *Journal of Sensory Studies*, 12(4), 267-284.

**Gawel, R., & Godden, P.W. (2008).** Evaluation of the consistency of wine quality assessments from expert wine tasters. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 14, 1-8.

**Genovese, A., Gambuti, A., Piombino, P., & Moio, L. (2007).** Sensory properties and aroma compounds of sweet Fiano wine. *Food Chemistry*, 103(4), 1228-1236.

**Gershenzon, J., Maffei, M., & Croteau, R. (1989).** Biochemical and histochemical localization of monoterpene biosynthesis in the glandular trichomes of spearmint (*Mentha Spicata*). *Plant Physiology*, 89, 1351-1357.

**Gershenzon, J., McConkey, M., & Croteau, R. (2000).** Regulation of monoterpene accumulation in leaves of peppermint. *Plant Physiology*, 122, 205-214.

**Ginon, E., Ares, G., Issanchou, S., Esteves dos Santos Laboissière, L.H., & Deliza, R. (2014).** Identifying motives underlying wine purchase decisions: Results from an exploratory free listing task with Burgundy wine consumers. *Food Research International*, 62, 860-867.

**Giraud, G. (2005).** What is typicality? A marketing and consumer approach. In *Typical Food products in Europe: consumer preference and objective assessment*. Clermont-Ferrand, France.

**Goniak, O.G., & Noble, A.C. (1987).** Sensory study of selected volatile sulfur compounds in white wine. *American Journal of Enology and Viticulture*, 38(3), 223-227.

**González-Barreiro, C., Rial-Otero, R., Cancho-Grande, B., & Simal-Gándara, J. (2015).** Wine aroma compounds in grapes: a critical review. *Critical Review in Food Science and Nutrition*, 55(2), 202-218.

**Grosch, W. (2001).** Evaluation of the key odorants of foods by dilution experiments, aroma models and omission. *Chemical Senses*, 26, 533-545.

**Goto, S., & Takamuto, R. (1987).** Concentration of dimethyl sulfide in wine after different storage times. *Hakkokogaku*, 65, 53-57.

**Guinard, J.-X., & Cliff, M. (1987).** Descriptive analysis of Pinot noir wines from Carneros, Napa, and Sonoma. *American Journal of Enology and Viticulture*, 38(3), 211-215.

**Guillén, M.D., & Manzanos, M.J. (2002).** Study of the volatile composition of an aqueous oak smoke preparation. *Food Chemistry*, 79, 283-292.

**Günata, Y.Z., Bayonove, C.L., Baumes, R.L., & Cordonnier, R.E. (1985).** The aroma of grapes I. Extraction and determination of free and glycosidically bound fractions of some grape aroma components. *Journal of Chromatography A*, 331, 83-90.

**Günata, Z., Dugelay, I., Sapis, J.C., Baumes, R., & Bayonove C. (1993).** Role of enzymes in the use of the flavour potential from grape glycosides in winemaking. In *Progress in Flavour Precursor Studies: Analysis, Generation, Biotechnology* (pp. 219-234). Allured Publishing Corporation: Carol Stream, IL, USA.

**Guth, H. (1997a).** Quantitation and sensory studies of character impact odorants of different white wine varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45, 3027-3032.

**Guth, H. (1997b).** Identification of character impact odorants of different white wine varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45(8), 3022-3026.

**Guth, H., & Sies, A. (2002).** Flavour of wines: towards an understanding by reconstitution experiments and an analysis of ethanol's effect on odour activity of key compounds. In *Proceedings of the Eleventh Australian Wine Industry Technical Conference*. Adelaide, Australia.

**Guymon, J.F., & Crowell, E.A. (1968).** Separation of vanillin, syringaldehyde, and other aromatic compounds in the extracts of French and American oak woods by brandy and aqueous alcohol solutions. *Qualitas plantarum et Materiae Vegetabiles*, 16, 320-333.

**Guyon, F., van Leeuwen, C., Gaillard, L., Grand, M., Akoka, S., Remaud, G.S., Sabathié, N., Salagoïty, M.H. (2015).** Comparative study of  $^{13}\text{C}$  composition in ethanol and bulk dry wine using isotope ratio monitoring by Mass Spectrometry and by Nuclear Magnetic Resonance as an indicator of vine water status. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 407(30), 9053-9060.

## H

---

**Hartmann, P.J., McNair, H.M., & Zoecklein, B.W. (2002).** Measurement of 3-alkyl-2-methoxypyrazine by headspace solid-phase microextraction in spiked model wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, 53, 285-288.

**Hayasaka, Y., Baldock, G.A., & Pollnitz, A.P. (2005).** Contributions of mass spectrometry in the Australian Wine Research Institute to advances in knowledge of grape and wine constituents. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 11, 188-204.

**Hayasaka, Y., Wilkinson, K.L., Esley, G.M., Raunkjaer, M., & Sefton, M.A. (2007).** Identification of natural oak lactone precursors in extracts of American and French oak woods by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 9195-9201.

**Hein, K., Ebeler, S.E., & Heymann, H. (2009).** Perception of fruity and vegetative aromas in red wine. *Journal of Sensory Studies*, 24, 441-455.

**Hernanz, D., Gallo, V., Recamales, A.F., Melendez-Martinez, A.J., & Heredia, F.J. (2008).** Comparison of the effectiveness of solid-phase and ultrasound-mediated liquid-liquid extractions to determine the volatile compounds of wine. *Talanta*, 76, 929-935.

**Heymann, H., & Noble, A. C. (1987).** Descriptive analysis of commercial Cabernet Sauvignon wines from California. *American Journal of Enology and Viticulture*, 38(1), 41-44.

**Hjelmeland, A.K., King, E.S., Ebeler, S.E., & Heymann, H. (2013).** Characterizing the chemical and sensory profiles of United States Cabernet Sauvignon wines and blends. *American Journal of Enology and Viticulture*, 64(2), 169-179.

**Ho, C.T. (1996).** Thermal generation of Maillard aromas. In *the Maillard reaction consequences for the Chemical and life sciences* (pp 27-53). J. Wiley and Sons Ltd: Chichester, Royaume-Uni.

**Hopfer, H., Ebeler, S.E., & Heymann, H. (2012).** How blending affects the sensory and chemical properties of red wine. *American Journal of Enology and Viticulture*, 63, 313-324.

**Hopfer, H., & Heymann, H. (2014).** Judging wine quality: do we need experts, consumers or trained panellists? *Food Quality and Preference*, 32, 221-233.

**Howard, K.L., Mike, J.H., & Riesen, R. (2005).** Validation of a solid-phase microextraction method for headspace analysis of wine aroma components. *American Journal of Enology and Viticulture*, 56, 37-45.

**Hough, G., & Ferraris, D. (2010).** Free listing: a method to gain initial insight of a food category. *Food Quality and Preference*, 21(3), 295-301.

**Hrutfiord, B.F., Hopley, S.M., & Gara, R.I. (1974).** Monoterpenes in Sitka spruce: within tree and seasonal variation, *Phytochemistry*, 13(10) 2167-2170.

**Hughson, A. L., & Boakes, R. A. (2001).** Perceptual and cognitive aspects of wine expertise. *Australian Journal of Psychology*, 53(2), 103-108.

**Hughson, A. L., & Boakes, R. A. (2002).** The knowing nose: the role of knowledge in wine expertise. *Food Quality and Preference*, 13(7-8), 463-472.

## J

---

**Jaffré, J., Valentin, D., Dacremont, C., & Peyron, D. (2009).** Burgundy red wines: representation of potential for aging. *Food Quality and Preference*, 20(7), 505-513.

**Jaffré, J., Valentin, D., Meunier, J-M., Siliani, A., Bertuccioli, M., & Le Fur, Y. (2011).** The Chardonnay wine olfactory concept revisited: a stable core of volatile compounds, and fuzzy boundaries. *Food Research International*, 44, 456-464.

**Jackson, D.I., & Lombard, P.B. (1993).** Environmental and management practices affecting grape composition and wine quality - a review. *American Journal of Enology and Viticulture*, 44, 409-429.

**Jackson, R.S. (2009).** *Wine tasting: a professional handbook* (2<sup>nd</sup> ed.). Food Science and technology, International series: San Diego, USA.

**Jones, F.N., & Velasquez, V. (1974).** Effect of repeated discriminations on the identifiability of enantiomers of carvone. *Percept and Motor Skills*, 38, 1001-1002.

**Jofré, V.P., Assof, M.V., Fanzone, M.L., Goicoechea, H.C., Martínez, L.D., & Silva, M.F. (2010).** Optimization of ultrasound assisted-emulsification-dispersive liquid-liquid microextraction by experimental design methodologies for the determination of sulfur compounds in wines by gas chromatography-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 683, 126-135.

**Jordan, M.J., Margaria, C.A., Shaw, P.E., & Goodner, K.L. (2002).** Aroma active components in aqueous Kiwi fruit essence and Kiwi fruit puree by GC-MS and multidimensional GC/GC-O. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 5386-5390.

**Jung, D.M., de Ropp, J.S., & Ebeler, S.E. (2000).** Study of interactions between food phenolics and aromatic flavors using one- and two-dimensional <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 407- 412.

**Jung, D.-M., & Ebeler, S. E. (2003).** Headspace solid-phase microextraction method for the study of the volatility of selected flavor compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 200-205.

## K

---

**Keim, H., de Revel, G., Marchand, S., & Bertrand, A. (2002).** Method for determining nitrogenous heterocycle compounds in wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 5803-5807.

**Keim, H., de Revel, G., & Bertrand, A. (2003).** Instrumental and sensory evaluation of malolactic fermentation in wine. In *10<sup>th</sup> Edition of Weurman Flavour Research Symposium*. Beaune, France.

**King, E.S., Dunn, R.L., & Heymann, H. (2013).** The influence of alcohol on the sensory perception of red wines. *Food Quality and Preference*, 28, 235-243.

**Kolor, M.G. (1983).** Identification of an important new flavor compound in Concord grape: Ethyl 3-mercaptopropionate. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 31, 1127-1129.

**Kotseridis, Y., & Baumes, R.L., Bertrand, A. & Skouroumounis, G.K. (1999).** Quantitative determination of  $\beta$ -ionone in red wines and grapes of Bordeaux using a stable isotope dilution assay. *Journal of Chromatography A*, 848, 317-325.

**Kotseridis, Y., & Baumes, R.L. (2000).** Identification of impact odorants in Bordeaux red grape juice, in the commercial yeast used for its fermentation, and in the produced wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 400-406.

**Kovats, E. (1958).** Gas-chromatographische charakterisierung organischer verbindungen. Teil 1: retentionsindices aliphatischer halogenide, alkohole, aldehyde und ketone". *Helvetica Chimica Acta*, 41(7), 1915-1932.

## L

---

**Labbe, D., Gilbert, F., & Martin, N. (2008).** Impact of olfaction on taste, trigeminal and texture perceptions, *Chemosensory Perception*, 1(4), 217-226.

**Langlois, J. (2010).** Les expertises dans le domaine du vin. Cas du concept de vin de garde. Thèse de doctorat, Université de Bourgogne.

**Langlois J., Ballester J., Campo E., Peyron D., & Dacremont C. (2010).** Combining olfactory and gustatory clues in the judgment of aging potential of red by wine professionals. *American Journal of Enology and Viticulture*, 61(1), 15-22.

**Langlois, J., Dacremont, C., Peyron, D., Valentin, D., & Dubois, D. (2011).** Lexicon and types of discourse in wine expertise: The case of vin de garde. *Food Quality and Preference*, 22(6), 491-498.

**Lavigne, V., Boidron, J.N., & Dubourdieu, D. (1993).** Dosage des composés soufrés volatils légers dans les vins par chromatographie en phase gazeuse et photométrie de flamme. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, 27, 1-12.

**Lawless, H.T., & Heymann, H. (1998).** Sensory evaluation of food: principles and practices. Chapman & Hall: New York, USA.

**Lawless, H.T. (1999).** Descriptive analysis of complex odors: reality, model or illusion? *Food Quality and Preference*, 10(4-5), 325-332.

- Lawrence, G., Symoneaux, R., Maitre, I., Brossaud, F., Maestrojua, M., & Mehinagic, E. (2013).** Using the free comments method for sensory characterisation of Cabernet-Franc wines: Comparison with classical profiling in a professional context. *Food Quality and Preference*, 30, 145-155.
- Le Berre, E., Atanasova, B., Langlois, D., Etiévant, P., & Thomas-Danguin, T. (2007).** Impact of ethanol on the perception of wine odorant mixtures. *Food Quality and Preference*, 18, 901-908.
- Lee, S.-H., Seo, M.-J., Riu, M., Cotta, J. P., Block, D.E., Dokoozlian, N. K., & Ebeler, S. E. (2007).** Vine microclimate and norisoprenoid concentration in Cabernet Sauvignon grapes and wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, 58(3), 291-301.
- Leffingwell, J.C., & Schackelford, R.E. (1974).** Laevo-menthol : syntheses and organoleptic properties. *Cosmetics and Perfumery*, 89(6), 69-89.
- Le Fur, Y., Mercurio, V., Moio, L., Blanquet, J., & Meunier, J.M. (2003).** A new approach to examine the relationship between sensory and gas chromatography-olfactometry data using generalized procrustes analysis applied to six french chardonnay wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 443-452.
- Le Fur, Y. (2010).** Est-il possible de définir des espaces sensoriels détachés de toute subjectivité culturelle? In 9<sup>e</sup> *Matinée des Œnologues*. Bordeaux, France.
- Le Guen, S., Prost, C., & Demaimay, M. (2000).** Characterization of odorant compounds of mussels (*Mytilus edulis*) according to their origin using gas chromatography-olfactometry and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 896(1-2), 361-371.
- Liu, J., Liu, M., He, C., Song, H., & Chen, F. (2015).** Effect of thermal treatment on the flavor generation from Maillard reaction of xylose and chicken peptide. *Food Science and Technology*, 64(1), 316-325.
- Loison, A., Symoneaux, R., Deneulin, P., Thomas-Danguin, T., Fant, C., Guerin, L., & Le Fur, Y. (2015).** Exemplarity measurement and estimation of the level of interjudge agreement for two categories of French red wines. *Food Quality and Preference*, 40, 240-251.
- Lopes, P., Saucier, C., & Glories, Y. (2005).** Nondestructive colorimetric method to determine the oxygen diffusion rate through closures used in winemaking. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(18), 6967-6973.



- Lorrain, B., Ballester, J., Thomas-Danguin, T., Blanquet, J., Meunier, J. M., & Le Fur, Y. (2006).** Selection of potential impact odorants and sensory validation of their importance in typical Chardonnay wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(11), 3973-3981.
- Lorrain, B., Tempere, S., Iturmendi, N., Moine, V., de Revel, G., & Tesseidre, P.L. (2013).** Influence of phenolic compounds on the sensorial perception and volatility of red wine esters in model solution: an insight at the molecular level. *Food Chemistry*, 140(1-2), 76-82.
- Loscos, N., Segurel, M., Dagan, L., Sommerer, N., Marlin, T., & Baumes, R. (2008).** Identification of S-methylmethionine in Petit Manseng grapes as dimethyl sulphide precursor in wine. *Analytica Chimica Acta*, 621(1), 24-29.
- Loscos, N., Hernández-Orte, P., Cacho, J., & Ferreira, V. (2010).** Evolution of the aroma composition of wines supplemented with grape flavour precursors from different varieties during accelerated wine ageing. *Food Chemistry*, 120(1), 205-216.
- Luebke, W. (1994).** [http://www.thegoodscentscompany.com /data/rw1049441.html#toefrc](http://www.thegoodscentscompany.com/data/rw1049441.html#toefrc), *The good Scent Company*.
- Lund, S., & Bohlmann, J. (2006).** The molecular basis for grape quality, a volatile object. *Science*, 311, 804-805.
- Lund, C.M., Thompson, M.K., Benkwitz, F., Wohler, M.W., Triggs, C.M., Gardner, R., Heymann, H. & Nicolau, L. (2009).** New Zealand Sauvignon blanc distinct flavor characteristics: Sensory, chemical, and consumer aspects. *American Journal of Enology and Viticulture*, 60(1), 1-12.
- Lytra, G., Tempere, S., de Revel, G., & Barbe, J.C. (2012a).** Impact of perceptive interactions on red wine fruity aroma. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60(50), 12260-12269.
- Lytra, G., Tempere, S., De Revel, G., & Barbe, J.C. (2012b).** Distribution and organoleptic impact of ethyl 2-hydroxy-4-methylpentanoate enantiomers in wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60(6), 1503-1509.
- Lytra, G., Tempere, S., Le Floch, A., De Revel, G., & Barbe, J.C. (2013).** Study of sensory interactions among red wine fruity esters in a model solution. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(36), 8504-8513.

**Lytra, G., Tempere, S., Zhang, S., Marchand, S., De Revel, G., & Barbe, J.C. (2014).** Olfactory impact of dimethyl sulfide on red wine fruity esters aroma expression in model solution. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, 48, 75-85.

**Lytra, G., Tempere, S., Marchand, S., De Revel, G., & Barbe, J.C. (2016).** How do esters and dimethyl sulphide concentrations affect fruity aromaperception of red wine? Demonstration by dynamic sensory profile evaluation. *Food Chemistry*, 194, 196-200.

## M

---

**Maarse, H., & Vischer, C.A. (1989).** *Volatile Compounds in Food Alcoholic Beverages. Qualitative and Quantitative Data*. TNO-CIVO: Zeist, Pays-Bas.

**Maga, J.A. (1984)** Flavor contribution of wood in alcoholic beverages. In *Progress in Flavour Research* (pp 409-416). Elsevier Science Publishers, B.V.: Amsterdam, Pays-Bas.

**Mahboubi, M., & Haghi, G. (2008).** Antimicrobial activity and chemical composition of *Mentha pulegium* L. essential oil. *Journal of Ethnopharmacology*, 119(2), 325-327.

**Mahmoud, S.S., & Croteau, R.B. (2003).** Menthofuran regulates essential oil biosynthesis in peppermint by controlling a downstream monoterpene reductase, *PNAS*, 100(24), 14481-14486.

**Maillard, L.C. (1912).** Action des acides aminés sur les sucres : formation des mélanoidines par voie méthodique. *Compte-rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences*, 154, 66-68.

**Maitre, I., Symoneaux, R., Jourjon, F., & Mehinagic, E. (2010).** Sensory typicality of wines: how scientists have recently dealt with this subject. *Food Quality and Preference*, 21, 726-731.

**Malnic, B., Hirono, J., Sato, T. & Buck, L.B. (1999).** Combinatorial receptor codes for odors. *Cell*, 96, 713-723.

**Marais, J. (1979).** Effect of storage time and temperature on the formation of dimethyl sulfide and on white wine quality. *Vitis*, 18, 254-260.

**Marais, J. (1983).** Terpenes in the aroma of grapes and wine: A review. *South African Journal of Enology and Viticulture*, 4(4), 49-58.

- Marchand, S., de Revel, G., & Bertrand, A. (2000).** Approaches to wine aroma: release of aroma compounds from reactions between cysteine and carbonyl compounds in wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 4890-4895.
- Marchand, S. (2002).** Formation d'hétérocycles aromatiques des vins à partir de la cystéine et des composés carbonylés. Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 2.
- Marchand, S., de Revel, G., Vercauteren, J., & Bertrand A. (2002).** Possible mechanism for involvement of cysteine in aroma production in wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 6160-6164.
- Marchand, S., Almy, J., & de Revel, G. (2011).** The cysteine reaction with diacetyl under wine-like conditions: proposed mechanisms for mixed origins of 2-methylthiazole, 2-methyl-3-thiazoline, 2-methylthiazolidine, and 2,4,5-trimethyloxazole. *Journal of Food Science*, 76(6), C861-C868.
- Marengo, E., Aceto, M., & Maurino, V. (2002).** Classification of Nebbiolo-based wines from Piedmont (Italy) by means of solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry of volatile compounds. *Journal of Chromatography A*, 943, 123-137.
- Marin, A.B., Acree, T.E., & Barnard, J. (1988).** Variation in odor detection thresholds determined by charm analysis. *Chemical Senses*, 13(3), 435-444.
- Martin, D.M., Aubourg, S., Schouwey, M.B., Daviet, M., Schalk, M., Toub, O., Lund, S.T., & Bohlmann, J. (2010).** Functional annotation genome organization and phylogeny of grapevine (*Vitis vinifera*) terpene synthetase gene family based on genome assembly, FlcDNA cloning and enzyme assays. *BMC Plant Biology*, 10, 226.
- Martin, D.M., Chiang, A., Lund, S.T., & Bohlmann, J. (2012).** Biosynthesis of wine aroma: transcript profiles of hydroxymethylbutenyl diphosphate reductase, geranyl diphosphate synthase and linalool nerolidl synthase parallel monoterpenol glycoside accumulation in Gerwurztraminer grapes. *Planta*, 236, 919-929.
- Martin, N., & de Revel, G. (1999).** Evaluation sensorielle: Bases scientifiques et applications œnologiques. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, 33(Special Issue), 85-98.
- Masson, E., Baumes, R., Le Guernevé, C., & Puech, J.L. (2000).** Identification of a precursor of  $\beta$ -methyl- $\gamma$ -octalactone in the wood os Sessile oak (*Quercus petrae* (Matt.) Liebl.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 4306-4309.

- Masson, G., & Schneider, R. (2009).** Key compounds of Provence rosé wine flavor. *American Journal of Enology and Viticulture*, 60, 116-122.
- Masuda, M., & Nishimura, K. (1971).** Branched nonalactones from some *Quercus* species. *Phytochemistry*, 10, 1401-1402.
- Mateo, J.J. & Jiménez, M. (2000).** Monoterpenes in grape juice and wines. *Journal of Chromatography A*, 881(12), 557-567.
- Mateo-Vivaracho, L., Zapata, J. & Cacho, J. (2010).** Analysis, occurrence, and potential sensory significance of five polyfunctional mercaptans in white Wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58, 10184-10194.
- McCaskill, D., Gershenzon, J., & Croteau, R. (1992).** Morphology and monoterpene biosynthetic capabilities of secretory cell clusters isolated from glandular trichomes of peppermint (*Mentha piperita* L.). *Planta*, 187, 445-454.
- McCloskey, L. P., Sylvan, M., & Arrhenius, S. P. (1996).** Descriptive analysis for wine quality experts determining appellations by Chardonnay wine aroma. *Journal of Sensory Studies*, 11(1), 49-67.
- McConkey, M., Gershenzon, J., & Croteau, R. (2000).** Developmental regulation of monoterpene biosynthesis in glandular trichomes of peppermint. *Plant Physiology*, 122, 215-223.
- Meilgaard, M.C., Civille, G.V., & Carr, B.T. (1999).** In *Sensory Evaluation Techniques*. CRC Press: Boca Raton, USA.
- Mendes-Pinto, M.M. (2009).** Carotenoid breakdown products: the norisoprenoids in wine aroma. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 483, 236-245.
- Mestres, M., Marti, M.P. Busto, O., & Guasch, J. (1999a).** Simultaneous analysis of thiols, sulphides and disulphides in wine aroma by headspace solid-phase microextraction-gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 849, 293-297.
- Mestres, M., Sala, C., Marti, M.P., Busto, O., & Guasch, J. (1999b).** Headspace solid-phase microextraction of sulphides and disulphides using carboxen-polydimethylsiloxane fibers in the analysis of wine aroma. *Journal of Chromatography A*, 835, 137-144.

**Mestres, M., Busto, O., & Guasch, J. (2000).** Analysis of organic sulfur compounds in wine aroma. *Journal of Chromatography A*, 881, 569-581.

**Mestres, M., Busto, O. & Guasch, J. (2002).** Application of headspace solid-phase microextraction to the determination of sulphur compounds with low volatility in wines. *Journal of Chromatography A*, 945, 211-219.

**Moio, L., Schlich, P., Issanchou, S., Etievant, P. X. & Feuillat, M. (1993).** Description de la typicité aromatique de vins de Bourgogne issus du cépage Chardonnay. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, 27(3), 179-189.

**Moio, L., & Etievant, P.X. (1995).** Ethyl anthranilate, ethyl cinnamate, 2,3-dihydrocinnamate, and methyl anthranilate: four important odorants identified in Pinot Noir wines of Burgundy. *American Journal of Enology and Viticulture*, 46(3), 392-398.

**Morrot, G., & Brochet, F. (2000).** Ce que le nez peut dire. In *La Dégustation. Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, n° Hors Série, 15-18.

**Murat, M-L., Masneuf, I., Darriet, P., Lavigne, V., Tominaga, T., & Dubourdieu, D. (2001).** Effect of *Saccharomyces cerevisiae* yeast strains on the liberation of volatile thiols in Sauvignon blanc Wine. *American Journal of Enology and Viticulture*, 52, 136-139.

**Murat, M.L., Tominaga, T., Saucier, C., Glories, Y., & Dubourdieu, D. (2003).** Effect of anthocyanins on stability of key odorant compounds in Bordeaux rose wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, 54, 135-138.

## N

---

**Nagegowda, 2010.** Plant volatile terpenoid metabolism: biosynthetic genes, transcriptional regulation and subcellular compartmentation. *FEBS Letters*, 584, 2965-2973.

**Narain, C., Paterson, A., & Reid, E. (2002).** Free choice and conventional profiling of commercial black filter coffees to explore consumer perceptions of character. *Food Quality and Preference*, 15, 31-41.

**Naves, Y.R. (1943).** Etudes sur les matières végétales volatiles XXI. Sur la composition et l'analyse de l'essence de menthe pouliot (*Mentha pulegium* L.) *Helvetica Chimica Acta*, 26(1), 162-173.

**Nicod, H. (1998).** Organisation pratique de la mesure sensorielle. In *Evaluation sensorielle: manuel méthodologique* (pp. 58-63). Lavoisier : Paris, France.

**Nigan, I.C., Sahasbudhe, M., & Levi, L. (1963).** Coupled gas liquid- thin layer chromatography: simultaneous determination of pipéritone and pipéritone oxide in essential oil. *Canadian Journal of Chemistry*, 41(6), 1535- 1539.

**Nikolantonaki, M., Chichuc, I., Teissedre, P.-L., & Darriet, P. (2010).** Reactivity of volatile thiols with polyphenols in a wine-model medium: impact of oxygen, iron and sulfur dioxide. *Analytica Chimica Acta*, 660, 102-109.

**Nikolantonaki, M., & Darriet, P. (2011).** Identification of ethyl 2-sulfanyl acetate as an important off-odor compound in white wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(18), 10191-10199.

**Noble, A. C., & Ebeler, S. E. (2002).** Use of multivariate statistics in understanding wine flavor. *Food Reviews International*, 18(1), 1-21.

**Nonier, M.F., Vivas De Gaulejac N., Vivas N., & Vitry C. (2005).** Glycosidically bound flavour compounds in *Quercus petrae* Liebl. wood. *Flavour and Fragrance Journal*, 20, 567-572.

## O

---

**Oliviera, J.M., Araujo, I.M., Pereira, O.M., Maia, J.S., Amaral, A.J., & Maia, M.O. (2004).** Characterization and differentiation of five “Vinhos Verdes” grape varieties on the basis of monoterpene compounds. *Analytica Chimica Acta*, 513(1), 269-275.

**Oliveira, C.M., Silva Ferreira, A.C., de Freitas, V., & Silva, A.M.S. (2011).** Oxidation mechanisms occurring in wines. *Food Research International*, 44, 1115-1126.

**Oliveira e Silva, H., Guedes de Pihno, P., Machado, B.P., Hoff, T., Marques, J.C., Camara, J.S., Albuquerque, F., & Silva Ferreira, A.C. (2008).** Impact of forced-aging process on Madeira wine flavor. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(24), 11989-11996.

**Ortega-Heras, M., Gonzalez-Sanjósé, L., & Gonzalez-Huerta, C. (2006).** Consideration of the influence of aging process, type of wine and oenological classic parameters on the levels of wood volatile compounds present in red wines. *Food Chemistry*, 103, 1434-1448.

## P

**Parr, W.V., Heatherbell, D., & White, K.G. (2002).** Demystifying wine expertise: olfactory threshold, perceptual skill and semantic memory in expert and novice wine judges. *Chemical Senses*, 27(8), 747-755.

**Parr, W.V., White, K.G. & Heatherbell, D.A. (2004).** Exploring the nature of wine expertise: what underlies wine experts' olfactory recognition memory advantage? *Food Quality and Preference*, 15(5), 411-420.

**Parr, W.V., Green, J.A., White, K.G., & Sherlock, R.R. (2007).** The distinctive flavour of New Zealand Sauvignon blanc: sensory characterisation by wine professionals. *Food Quality and Preference*, 18, 849-861.

**Parr, W.V., Mouret, M., Blackmore, S., Pelquest-Hunt, T., & Urdapilleta, I. (2011).** Representation of complexity in wine: Influence of expertise. *Food Quality and Preference*, 22(7), 647-660.

**Passebois-Ducros, J., Trinquecoste, J.-F., & Viot, C. (2012).** De l'influence du jugement de typicité des étiquettes sur le jugement de typicité d'un vin : Une application aux vins de Bordeaux. In *11th International marketing trends conference*. Venise, Italie.

**Pedersen, D.S., Capone D.L., Skouroumounis, G.K., Pollnitz, A.P., & Sefton, M.A. (2003).** Quantitative analysis of geraniol, nerol, linalool, and alpha-terpineol in wine. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 375, 517-522.

**Pelosi, P., & Pisanelli, A.M. (1981).** Specific anosmia to 1,8-cineole: the camphor primary odour. *Chemical Senses*, 6(2), 87-93.

**Pelosi, P., & Viti, R. (1978).** Specific anosmia to L-carvone: the minty primary odour. *Chemical Senses and Flavour*, 3(3), 331-337.

**Peña-Gallego, A., Hernández-Orte, P., Cacho, J., & Ferreira, V. (2012).** S-Cysteinylation and S-glutathionylation thiol precursors in grapes. A review. *Food Chemistry*, 131, 1-13.

**Perestrelo, R., Fernandes, A., Albuquerque, F.F., Marques, J.C., & Camara, J.S. (2006).** Analytical characterization of the aroma of Tinta Negra Mole red wine: Identification of the main odorants compounds. *Analytica Chimica Acta*, 563, 154-164.

**Perez-Coello, M. S., Sanz, J., & Cabezudo, M. D. (1999).** Determination of volatile compounds in hydroalcoholic extracts of French and American oak wood. *American Journal of Enology and Viticulture*, 50, 162-165.

**Perez-Coello, M.S., & Diaz-Maroto, M.C. (2009).** Volatile compounds and wine aging . *In Wine Chemistry and Biochemistry* (pp. 295-311). Springer: New York, USA.

**Perez-Prieto, L. J., Lopez-Roca, J. M., Martinez-Cutillas, A., Pardo-Minguez, F., & Gomez-Plaza, E. (2002).** Maturing wines in oak barrels. Effects of origin, volume, and age of the barrel on the wine volatile composition. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(11), 3272-3276.

**Perez-Prieto, L. J., Lopez-Roca, J. M., Martinez-Cutillas, A., Pardo-Minguez, F., & Gomez-Plaza, E. (2003).** Extraction and formation dynamic of oak-related volatile compounds from different volume barrels to wine and their behavior during bottle storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(18), 5444-5449.

**Perrin, L., Symoneaux, R., Maitre, I., Asselin, C., Jourjon, F., & Pages, J. (2007).** Comparison of conventional profiling by a trained tasting panel and free profiling by wine professionals. *American Journal of Enology and Viticulture*, 58, 508-517.

**Perrin, L., Symoneaux, R., Maitre, I., Asselin, C., Jourjon, F., & Pages, J. (2008).** Comparison of three sensory methods for use with the Napping(R) procedure: case of ten wines from Loire valley. *Food Quality and Preference*, 19, 1-11.

**Perrin, L., & Pagès, J. (2009).** A methodology for the analysis of sensory typicality judgments. *Journal of Sensory Studies*, 24, 749-773.

**Perrin L., Symoneaux, R., Maître, I., & Jourjon, F. (2009).** Une approche pour l'évaluation sensorielle de la typicité des vins. *Revue des Œnologues*, n° 132, 56-58.

**Petit, E., Jacquet, R., Pousegu, L., Deffieux, D., & Quideau, S. (2015).** About the impact of oak ellagitannins on wine odoriferous thiols under acidic and oxidation conditions. *Tetrahedron*, 741, 2991-2998.

**Peynaud, E., & Blouin. J. (2006).** *Le goût du vin. Le grand livre de la dégustation* (4<sup>e</sup> Ed.). Dunod : Paris, France.



- Peyrot des Gachons, C., Van Leeuwen C., Tominaga, T., Soyer, J.P., Gaudillère, J.P., & Dubourdiou, D. (2005).** Influence of water end nitrogen deficit on fruit ripening and aroma potential of *Vitis vinifera* L. cv. Sauvignon blanc in field conditions *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 73-85.
- Piggott, J. R. (1990).** Relating sensory and chemical data to understand flavor. *Journal of Sensory Studies*, 4, 261-272.
- Pineau B. (2007).** Contribution à l'étude de l'arôme fruité spécifique des vins rouges de *Vitis vinifera* L. cv. Merlot noir et Cabernet Sauvignon. Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 2.
- Pineau, B., Barbe, J.C., Van Leeuwen, C., & Dubourdiou, D. (2007).** Which impact for beta-damascenone on red wines aroma? *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(10), 4103-4108.
- Pineau, B., Barbe, J.C., Van Leeuwen, C., & Dubourdiou, D. (2009).** Examples of perceptives interactions involved in specific « red-black-berry » aromas in red wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 3702-3708.
- Pineau, B., Trought, M.C. T., Stronge, K., Beresford, M.K., Wohlers, M.W., & Jaeger, S.R. (2011).** Influence of fruit ripeness and juice chaptalisation on the sensory properties and degree of typicality expressed by Sauvignon blanc wines from Marlborough, New Zealand. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 17(3), 358-367.
- Pino, J.A., Mesa, J., Munoz, Y., Marti, M.P., & Marbot, R. (2005).** Volatile components from mango (*Mangifera indica* L.) cultivars. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 2213-2223.
- Piombino, P., Nicklaus, S., Le Fur, Y, Moio, L., & Quara, J.-L. (2004).** Selection of products presenting given flavor characteristics: An application to wine. *American Journal of Enology and Viticulture*, 55(1), 27-34.
- Plutowska, B., & Wardencki, W. (2008).** Application of gas chromatography-olfactometry (GC-O) in analysis and quality assessment of alcoholic beverages-A review. *Food Chemistry*, 107, 449-463.
- Polaskova, P., Herszage, J., & Ebeler, S.E. (2008).** Wine flavor: chemistry in a glass. *Chemical Society Review*, 37, 2478-2489.
- Pollien, P., Ott, A., Montigon, F., Baumgartner, M., Muñoz-Box, R., & Chaintreau, A. (1997).** Hyphenated headspace-gas chromatography-sniffing technique: screening of impact odorants and quantitative aromagram comparisons. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45(7), 2630-2637.

**Pollnitz, A.P., Jones, G.P., & Sefton, M. A. (1999).** Determination of oak lactones in barrel-aged wines and in oak extracts by stable isotope dilution analysis. *Journal of Chromatography A*, 857(1-2), 239-246.

**Pons, A., Lavigne, V., Frérot, E., Darriet, P., & Dubourdieu, D. (2008).** Identification of volatile compounds responsible for prune aroma in prematurely aged red wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(13), 5285-5290.

**Portmann, M. (2000).** Anatomie des organes des sens. In *La Dégustation. Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, n° Hors Série, 10-13.

**Pozo-Bayón, M.A., & Reineccius, G. (2009).** Interactions between wine matrix macrocomponents and aroma compounds. *Wine Chemistry and Biochemistry* (pp. 417-463). Springer: New York, USA.

**Prida, A., & Chatonnet, P. (2010).** Impact of oak-derived compounds on the olfactory perception of barrel-aged wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, 61, 408-413.

**Pripis-Nicolau, L., de Revel, G., & Bertrand, A. (2000).** Formation of flavor components by the reaction of R-amino acids and carbonyls compounds in mild conditions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 3761-3766.

**Priser, C., Etievant, P. X., Nicklaus, S., & Brun, O. (1997).** Representative champagne wine extracts for gas chromatography olfactometry analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45(9), 3511-3514.

## R

---

**Rankine, B. C., Fornachon, J.C.M., & Bridson, D.A. (1969).** Diacetyl in Australian dry red wines and its significance in wine quality. *Vitis*, 8, 129-134.

**Rapp, A., & Mandery, H. (1986).** Wine aroma. *Experientia*, 42, 873-884.

**Rapp, A. (1998).** Volatile flavour of wine: Correlation between instrumental analysis and sensory perception. *Nahrung*, 42(6), 351-363.

**Ravid, U., Putievsky, E., & Kazir, I. (2006).** Enantiomeric distribution of piperitone in essential oils of some mentha spp, *calamintha incána* (sm.) heldr. and *artemisia judaica* L. *Flavour and Fragrance Journal*, 9(2) 85-87.

**Razungles, A., Günata, Z., Pinatel, S., Baumes, R. & Bayonove, C. (1993).** Quantitative studies on terpenes, norisoprenoids and their precursors in several varieties of grapes. *Science of Aliments*, 13, 59-72.

**Ribéreau-Gayon, J. (1931).** Contribution à l'étude des oxydations et réductions dans les vins, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux.

**Ribéreau-Gayon, P., Boidron, J. N., & Terrier, A. (1975),** Aroma of Muscat grape varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 23(6) 1042-1047.

**Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A., & Dubourdieu, D. (2012).** *Traité d'Œnologie. Chimie du vin. Stabilisation et traitements* (6e édition, Tome 2). Dunod: Paris, France.

**Ridgway, K., Lalljie, S.P., & Smith, R.M. (2007).** Sample preparation techniques for the determination of trace residues and contaminants in foods. *Journal of Chromatography A*, 1153, 36-53.

**Rigou, P., Triay, A., & Razungles, A. (2014).** Influence of volatile thiols in the development of blackcurrant aroma in red wine. *Food Chemistry*, 142, 242-248.

**Robinson, A.L., Ebeler, S.E, Heymann, H., Boss, P.K., Solomon, P.S., & Trengove. R.D. (2009).** Interactions between wine volatile compounds and wine matrix components influence aroma compound headspace partitioning. *Journal of Food and Agricultural Chemistry*, 57, 10313-10322.

**Robinson, A.L., Boss, P.K., Heymann, H., Solomon, P.S., & Trengove, R.D (2011a).** Influence of yeast strain, canopy management, and site on the volatile composition and sensory attributes of Cabernet Sauvignon wines from Western Australia. *Journal of Food and Agricultural Chemistry*, 59, 3273-3284.

**Robinson, A.L., Boss, P.K., Heymann, H., Solomon, P.S., & Trengove, R.D. (2011b).** Development of a sensitive non-targeted method for characterizing the wine volatile profile using headspace solid-phase microextraction comprehensive two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1218, 504-517.

**Robinson, A. L., Adams, D. O., Boss, P. K., Heymann, H., Solomon, P. S., & Trengrove, R. D. (2011c).** The relationship between sensory attributes and wine composition for Australian Cabernet Sauvignon wines. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 17, 327-340.

**Robinson, A. L., Adams, D. O., Boss, P. K., Heymann, H., & Solomon, P. S., & Trengrove, R. D. (2012).** Influence of geographic origin on the sensory characteristics and wine composition of *Vitis vinifera* cv. Cabernet Sauvignon wines from Australia. *American Journal of Enology and Viticulture*, 63, 467-476.

**Robinson, A.L., Boss, P.K., & Solomon, P.S., Trengove, R.D., Heymann, H., & Ebeler, S.E. (2014).** Origins of grape and wine aroma. Part 1. Chemical components and viticultural impacts. *American Journal of Enology and Viticulture*, 65(1), 1-24.

**Rocha, S., M., Coelho, E., Zrostlikov, J., Delgadillo, I., & Coimbra, M.A. (2007).** Comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry of monoterpenoids as a powerful tool for grape origin traceability. *Journal of Chromatography A*, 1161, 292-299.

**Roininen, K., Arvola, A., & Lähteenmäki, L. (2006).** Exploring consumers' perception of local food with two different qualitative techniques: Laddering and word association. *Food Quality and Preference*, 17, 20-30.

**Roland, A., Vialaret, J., Moniatte, M., Rigou, P., Razungles, A., & Schneider, R. (2010).** Validation of a nano liquid-chromatography tandem mass spectrometry method for the identification and the accurate quantification by isotopic dilution of glutathionylated and cysteinylated p-mercaptohexan-1-ol and 4-mercapto-4-methylpentan-2-one in white grape juices. *Journal of Chromatography A*, 1217, 1626-1635.

**Rosch, E. & Mervis, C. B. (1975).** Family resemblances: Studies in internal structure of categories. *Cognitive Psychology*, 7, 573-605.

**Rossmann, A., Schmidt, H.L., Reniero, F., Versini, G., Moussa, I., & Merle, M.H. (1996).** Stable carbon isotope content in ethanol of EC data bank wines from Italy, France and Germany. *Z Lebensm Unters Forsch Journal*, 203, 293-301.

**Russel Bernard, H. (2005).** Free listing. In *Research methods in anthropology: Qualitative and quantitative approaches* (pp. 301-311). MD AltaMira Press : Lanham, USA.

**Ryona, I., Pan, B.S. & Sacks, G.L. (2009).** Rapid measurement of 3-alkyl-2-methoxypyrazine content of wine grapes to predict levels in resultant wines. *Journal of Food and Agricultural Chemistry*, 57, 8250-8257.

## S

---

**Sáenz-Navajas, M.P., Campo, E., Culleré, L., Fernández-Zurbano, P., Valentin, D., & Ferreira, V. (2010).** Effects of the nonvolatile matrix on the aroma perception of wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58, 5574-5585.

**Sáenz-Navajas, M.P., Fernández-Zurbano, P., & Ferreira, V. (2012).** Contribution of nonvolatile composition to wine flavor. *Food Reviews International*, 28, 389-411.

**Saint-Eve, A., Deleris, I., Feron, G., Ibarra, D., E. Guichard, E., & Souchon, I. (2010).** How trigeminal taste and aroma perceptions are affected in mint-flavored carbonated beverages. *Food Quality and Preferences*, 21(8), 1026-1033.

**Salette, J. (1997).** La typicité : une notion nouvelle au service du produit, de ceux qui l'élaborent et de ceux qui le consomment en l'appréciant. *Revue des Oenologues*, 85, 11-13.

**Salette, J. (2006).** Agrément des vins d'appellations et typicité. *Le Vigneron du Val de Loire*, 246.

**San-Juan, F., Ferreira, V., Cacho, J., & Escudero, A. (2011).** Quality and aromatic sensory descriptors (mainly fresh and dry fruit character) of Spanish red wines can be predicted from their aroma-active chemical composition. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(14), 7916-7924.

**Sarrazin, E., Shinkaruk, S., Tominaga, T. Bennetau, B., Frérot, E., & Dubourdieu, D. (2007).** Odorous impact of volatile thiols on the aroma of young botrytized sweet wines: Identification and quantification of new sulfanyl alcohols. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 1437-1444.

**Sauvageot, F. (1994).** Le sciences de l'aliment et le concept de typicité ou le chercheur en sciences de la nature a-t-il quelque chose à déclarer sur la typicité d'un produit alimentaire ? *Sciences des Aliments*, 14, 557-571.

**Sauvageot, F., Urdapilleta, I., & Peyron, D. (2006).** Within and between variations of texts elicited from nine wine experts. *Food Quality and Preference*, 17(6), 429-444.

**Schneider, R., Baumes, R., Bayonove, C., & Razungles, A. (1998).** Volatile compounds involved in the aroma of sweet fortified wines (vins doux naturels) from Grenache Noir. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(8), 3230-3237.

**Schneider, R. (2001).** Contribution à la connaissance de l'arôme et du potentiel aromatique des vins du melon B. (*Vitis vinifera* L.) et des vins de Muscadet. Thèse de Doctorat, Université de Montpellier II.

**Schreier, P., Drawert, F., & Junker, A. (1976).** Identification of volatile constituents from grapes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 24(2), 331-336.

**Schreier, P. (1979).** Flavor composition of wines: a review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 12, 59-111.

**Schüttler, A. (2012).** Influencing factors on aromatic typicality of wines from *Vitis vinifera* L. cv. Riesling: sensory, chemical and viticultural insights. Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 2.

**Schüttler, A., Friedel, M., Jung, R., Rauhut, D., & Darriet, P. (2015).** Characterizing aromatic typicality of Riesling wines: merging volatile compositional and sensory aspects. *Food Research International*, 69, 26-37.

**Sefton, M. A., Francis, I. L., & Williams, P. J. (1990).** Volatile norisoprenoid compounds as constituents of oak wood used in wine and spirit maturation. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 38, 2045-2049.

**Sefton, M. A., Francis, I. L., Pocock, K. F., & Williams, P. J. (1993a).** The influence of natural seasoning on the concentrations of eugenol, vanillin, and cis- and trans-b-methyl-c-octalactone extracted from French and American oak wood. *Science Aliments*, 12, 629-643.

**Sefton, M. A., Francis, I. L., & Williams, P. J. (1993b).** The volatile composition of Chardonnay juices: A study by flavor precursor analysis. *American Journal of Enology and Viticulture*, 44(4), 359-370.

**Sefton, M. A., Francis, I. L., & Williams, P. J. (1994).** Free and bound volatile secondary volatile metabolites of *Vitis Vinifera* cv Sauvignon blanc. *Journal of Food Science*, 59(1), 142-147.

**Sefton, M.A., Francis, I.L., & Williams, P.J. (1996).** The free and bound volatile secondary metabolites of *Vitis vinifera* grape cv. Semillon. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 2, 179-183.

**Segurel, M.A., Razungles, A., Riou, C., Salles, M., & Baumes, R. (2004).** Contribution of dimethyl sulfide to the aroma of Syrah and Grenache noir wines and estimation of its potential in Grapes of these varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 7084-7093.

**Segurel, M.A., Razungles, A., Riou, C., Trigueiro, M.G.L., & Baumes, R. (2005).** Ability of possible DMS precursors to release DMS during wine aging and in the conditions of heat-alkaline treatment. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 2637-2645.

**Segurel, M. A., Baumes, R., Langlois, D., Riou, C., & Razungles, A. (2009).** Role of glycosidic aroma precursors on the odorant profiles of Grenache noir and Syrah wines from the Rhône Valley. Part 2: characterisation of derived compounds. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, 43(4), 213-223.

- Sester C., Dacremont C., Deroy O., & Valentin D. (2013).** Investigating consumers' representations of beers through a free association task: A comparison between packaging and blind conditions. *Food Quality and Preference*, 28, 475-483.
- Setkova, L., Risticvic, S., & Pawliszyn, J. (2007).** Rapid headspace solid-phase microextraction-gas chromatographic-time-of-flight mass spectrometric method for qualitative profiling of ice wine volatile fraction. I. Method development and optimization. *Journal of Chromatography A*, 1147, 213-223.
- Shibamoto, T., & Russell, G. F. (1976).** Study of meat volatiles associated with aroma generated in a D-glucose/H<sub>2</sub>S/ammonia model system. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 24, 843-846.
- Sicard, G., & Holley, A. (1984).** Receptor cell response to odorants: similarities and differences among odorants. *Brain Research*, 292, 283-296.
- Silva Ferreira, A. C., Rodrigues, P., Hogg, T., & Guedes de Pinho, P. (2002).** Influence of some technological parameters on the formation of dimethyl sulfide, 2-mercaptoethanol, methionol, and dimethyl sulfone in port wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 727-732.
- Silva Ferreira, A.C., & Guedes de Pinho, P. (2003).** Analytical method for determination of some aroma compounds on white wines by solid phase microextraction and gas chromatography. *Journal of Food Science*, 68, 2817-2820.
- Silva Ferreira, A.C., Hogg, T., & Guedes de Pinho, P. (2003).** Identification of key odorants related to the typical aroma of oxidation-spoiled white wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 1377-1381.
- Silva Ferreira, A.C., & Guedes de Pinho, P. (2004).** Nor-isoprenoids profile during port wine ageing-influence of some technological parameters. *Analytica Chimica Acta*, 513, 169-176.
- Silva Ferreira, A.C., Reis, S., Rodrigues, C., Oliveira, C., & Guedes de Pinho, P. (2007).** Simultaneous determination of ketoacids and dicarbonyl compounds, key Maillard intermediates on the generation of aged wine aroma. *Journal of Food Science*, 72(5), S314-S318.
- Simpson, R.F. (1978).** 1,1,6-trimethyl-1,2-dihydronaphthalene: an important contributor to the bottle aged bouquet of wine, *Chemistry and Industry*, 1, 37-40.

**Simpson, R.F. (1979).** Aroma and compositional changes in wine with oxidation, storage and ageing. *Vitis*, 17, 274-287.

**Simpson, R.F., & Miller, G.C. (1983).** Aroma composition of aged Riesling wine. *Vitis*, 22, 51-63.

**Skinkis, P.A., Bordelon, B.P., & Wood, K.V. (2008).** Comparison of monoterpene constituents in Traminette, Gewürztraminer, and Riesling winegrapes. *American Journal of Enology and Viticulture*, 59(4), 440-445.

**Slaghenaufi, D. (2012).** Contribution à la caractérisation des précurseurs d'arômes glycosylés du bois de chêne. Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 2.

**Slaghenaufi, D., Perello, M.C., Marchand, S., Tempere, S., & de Revel, G. (2014).** Quantitative solid phase microextraction - Gas chromatography mass spectrometry analysis of five megastigmatrienone isomers in aged wine. *Analytica Chimica Acta*, 813, 63-69.

**Solomon, G.E.A. (1990).** Psychology of novice and expert wine talk. *American Journal of Psychology*, 103(4), 495-517.

**Solomon, G.E.A. (1997).** Conceptual change and wine expertise. *The Journal of the Learning Sciences*, 6(1), 41-60.

**Son, J-S., Do, V.B., Kim, K-O., Cho, M.S., Suwonsichon, T., & Valentin D. (2014).** Understanding the effect of culture on food representations using word associations: The case of “rice and “good rice”. *Food Quality and Preference*, 31, 38-48.

**Spedding, D.J., & Raut, P. (1982).** The influence of dimethyl sulfide and carbon disulphide in the bouquet of wines. *Vitis*, 21, 240-246.

**Spillman, P.J., Pollnitz, A.P., Liacopoulos, D., Pardon, K.H., & Sefton, M.A. (1998).** Formation and degradation of furfuryl alcohol, 5-methyl-furfuryl alcohol, vanillyl alcohol, and their ethyl ethers in barrel aged wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 657-663.

**Spillman, P.J., Sefton, M.A., & Gawel, R. (2004).** The contribution of volatile compounds derived during oak barrel maturation to the aroma of a Chardonnay and Cabernet Sauvignon wine. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 10, 227-235.



**Stamatopoulous, P., Frérot, E., Tempere, S., Pons, A., & Darriet, P. (2014).** Identification of a new lactone contributing to override orange aroma in Bordeaux dessert wines via perceptual interaction phenomena. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62, 2469-2478.

**Stoyanova, A., Georgiev, E., Kula, J., & Majda, T. (2011).** Chemical composition of the essential oil of *Mentha pulegium* L from Bulgaria. *Journal Essential Oil Research*, 17(5) 475-476.

**Strauss, C.G., Wilson, B., Gooley, P.R., & Williams, P.J. (1986).** Role of monoterpenes in grape and wine flavor. *ACS Symposium Series*, 317, 222-242.

**Styger, G., Prior, B., & Bauer, F. (2011).** Wine flavour and aroma. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 38, 1145-1159.

**Subileau, M., Schneider, R., Salmon, J.M., & Degryse, E. (2008).** New insights on 3-mercaptopentanol (3MH) biogenesis in Sauvignon blanc wines: Cys-3MH and (*E*)-hexen-2-al are not the major precursors. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 9230-9235.

**Swiegers, J.H., Bartowsky, E.J., Henschke, P.A., & Pretorius, I.S. (2005).** Yeast and bacterial modulation of wine aroma and flavour. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 11, 139-173.

**Swiegers, J., & Pretorius, I.S. (2007).** Modulation of volatile sulfur compounds by wine yeast. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 74, 954-960.

**Symington, C., Ferreira, A., & Rogerson, F. (2011).** Industrial trials modulating Touriga Nacional aroma typicity. In *Proceedings of the 34rd world congress of vine and wine*, Porto, Portugal.

## T

**Tambora, P., & Esti, M. (2010).** Authenticity markers in Aglianico, Uva di Troia, Negroamaro and Primitivo grapes. *Analytica Chimica Acta*, 660, 221-226.

**Teci, I., Demirtas, I., Bayram, E., & Arabaci, O. (2010).** Environmental variation on aroma components of pulegone/piperitone rich spearmint. *Industrial Crops and Products*, 32(3), 588-592.

**Tempere, S., Cuzange, E., Malak, J., Bougeant, J.C., de Revel, G., & Sicard, G. (2011).** The training level of experts influences their ability to detect some wine key compounds. *Chemosensory Perception*, 4(3), 99-115.

- Tempere, S., Hamtat, M.L., de Revel, G., & Sicard, G. (2015).** Comparison of the ability of wine experts ad novices to identify odorant stimuli. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, *Accepté pour publication*.
- Tenenhaus, M., Pagés, J., Ambroisine, L., & Guinot, C. (2005).** PLS methodology to study relationships between hedonic judgements and product characteristics. *Food Quality and Preference*, *16*(4), 315-325.
- Thomas, A.F., Willhalm, B., & Bovie, J.H. (1967).** Mass spectra and organic analysis. Part VIII. The mass spectra of piperitone, the piperitols, and related products. *Journal of the Chemical Society B*, 392-400.
- Thomas-Danguin, T., Ishii, A., Etiévant, P., & Atanasova, B. (2009).** Le bouquet du vin, résultat d'une intégration sensorielle différente au nez et en bouche. *Revue des Oenologues*, *132*, 53-55.
- Tominaga, T., Murat, M-L., & Dubourdieu, D. (1998a).** A new type of flavor precursors in *Vitis vinifera* L. Cv. Sauvignon blanc: S-cysteine conjugates. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *46*, 1044-1048.
- Tominaga, T., Murat, M-L., & Dubourdieu, D. (1998b).** Development of a method for analyzing the volatile thiols involved in the characteristic aroma of wines made from *Vitis vinifera* L. Cv. Sauvignon blanc. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *46*, 1044-1048.
- Tominaga, T., Baltenweck-Guyot, R., Peyrot des Gachons, C., & Dubourdieu, D. (2000a).** Contribution of volatile thiols to the aromas of white wines made from several *Vitis vinifera* grape varieties. *American Journal of Enology and Viticulture*, *51*(2), 178-181.
- Tominaga, T., Blanchard, L., Darriet, P., & Dubourdieu, D. (2000b).** A powerful aromatic volatile thiol, 2-Furanmethanethiol, exhibiting roast coffee aroma in wines made from several *Vitis vinifera* grape varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *48*(5), 1799-1802.
- Tominaga, T. ; Guimberteau, G., & Dubourdieu, D. (2003a).** Role of certain volatile thiols in the bouquet of aged champagne wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *51*, 1016-1020.
- Tominaga, T., Guimberteau, G., & Dubourdieu, D. (2003b).** Contribution of Benzenemethanethiol to Smoky Aroma of Certain *Vitis vinifera* L. Wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *51*, 1373-1376.

**Tominaga, T., & Dubourdieu, D. (2006).** Novel method for quantification of 2-Methyl-3-furanthiol and 2-Furanmethanethiol in wines made from *Vitis vinifera* grape varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 29-33.

**Tomlinson, J.W. & Kilmartin, P.A. (1997).** Measurement of the redox potential of wine. *Journal of Applied Electrochemistry*, 27(10), 1125-1134.

**Tonietto, J., & Carbonneau, A. (2004).** A multicriteria climatic classification system for grape-growing regions worldwide. *Agricultural and Forest methodology*, 124(1), 81-97.

**Tournier, C., Martin, C., Guichard, E., Issanchou, S., & Sulmont-Rossé C. (2007).** Contribution to the understanding of consumers' creaminess concept: A sensory and a verbal approach. *International Dairy Journal*, 17, 555-564.

**Trégoat, O., van Leeuwen, C., Choné, X., & Gaudillère, J.P. (2002).** Etude du régime hydrique et de la nutrition azotée de la vigne par des indicateurs physiologiques. Influence sur le comportement de la vigne et la maturation du raisin. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, 36, 133-142.

**Trognon, L. (2005).** Contribution à l'étude des stratégies de la petite entreprise agroalimentaire. Stratégie de distinction par la construction de la typicité. Thèse de Doctorat, Université Montpellier I.

## U

---

**Ugliano, M., Kwiatkowski, M., Vidal, S., Capone, D.L., Solomon, M.R., & Waters, E.J. (2010).** The role of copper and glutathione addition and oxygen exposure in the evolution of key aroma compounds of Sauvignon blanc. In *Proceedings of the 14th Australian Wine Industry Technical Conference*. Adelaide, Australia.

**Ugliano, M., Kwiatkowski, M., Vidal, S., Capone, D., Siebert, T., Dieval, J. B., Aagaard, O., & Waters, E. J. (2011).** Evolution of 3-mercaptohexanol, hydrogen sulfide, and methyl mercaptan during bottle storage of Sauvignon blanc wines. Effect of glutathione, copper, oxygen exposure, and closure-derived oxygen. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59, 2564-2572.

**Ugliano, M., Dieval, J. B., Siebert, T. E., Kwiatkowski, M., Aagaard, O., Vidal, S., & Waters, E. J. (2012).** Oxygen consumption and development of volatile sulfur compounds during bottle aging of two Shiraz wines. Influence of pre- and postbottling controlled oxygen exposure. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60, 8561-8570.

**Ugliano, M. (2013).** Oxygen contribution to wine aroma evolution during bottle aging. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61, 6125-6136.

**Urdapilleta, I., Parr, W., Dacremont, C., & Green, J. (2011).** Semantic and perceptive organisation of Sauvignon blanc wine characteristics : Influence of expertise. *Food Quality and Preference*, 22, 119-128.

**Ullrich, F., & Grosch, W. (1987).** Identification of the most intense volatile flavour compounds formed during autoxidation of linoleic acid. *Zeitschrift Für Lebensmittel-Untersuchung Und –Forschung Journal*, 184(4), 277-282.

## V

---

**Valentin, D., Chollet, S. & Abdi, H. (2003).** Les mots du vin: experts et novices diffèrent-ils quand ils décrivent des vins? *Corpus*, 2, 183-200.

**Van Leeuwen, C., Friant, P., Choné, X., Tregoat, O., Koundouras, S., & Dubourdieu, D. (2004).** Influence of climate, soil, and cultivar on terroir. *American Journal of Enology and Viticulture*, 55(3), 207-217.

**Van Leeuwen, C., & Seguin, G. (2006).** The concept of terroir in viticulture. *Journal of Wine Research*, 17(1), 1-10.

**Van Leeuwen, C., Tregoat, O., Choné, X., Bois, B., Pernet, D., & Gaudillère, J-P. (2009).** Vine water status is a key factor in grape ripening and vintage quality for red Bordeaux wine. How can it be assessed for vineyard management purposes? *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, 43(3), 121-134.

**Vaudour, E. (2003).** *Les terroirs viticoles*. Dunod : Paris, France.

**Verbin, G., & Parkanyi, C. (1982).** Mechanisms of formation of heterocyclic compounds in Maillard and pyrolysis reactions. In *The chemistry of heterocyclic flavoring and aroma compounds* (pp. 151-207). Horwood Publishers: Chichester Ellis, Royaume-Uni.

**Verdù Jover, A.J., Lloréns Montes, F.J., & Fuentes Fuentes, M.D.M. (2004).** Measuring perceptions of quality in food products: The case of red wine. *Food Quality and Preference*, 15, 453-469.

**Villamor, R.R., & Ross, C.F. (2013).** Wine matrix compounds affect perception of wine aromas. *Annual Review of Food Science and Technology*, 4, 1-20.

**Villamor, R.R., Evans, M.A., Mattinson, D.S., & Ross, C.F. (2013).** Effects of ethanol, tannin and fructose on the headspace concentration and potential sensory significance of odorants in a model wine. *Food Research International*, 50, 38-45.

**Vion, R. (2009).** De la subjectivité en discours aux discours sur la subjectivité. In *Le sentir et le dire*. (pp. 357-392). L'Harmattan : Paris.

**Vivas, N., Lonvaud-Funel, A., & Glories, Y. (1995).** Observations sur l'augmentation de l'acidité volatile dans les vins rouges au cours de leur élevage en barriques. *Journal des Sciences et Techniques de la Tonnellerie*, 1, 81-122.

**Voisin, S.G., Baumes, R.L., Sapis J.C., & Bayonove, C.L. (1992).** Analytical methods for monoterpene glycosides in grape and wine. II Qualitative and quantitative determination of monoterpene glycoside in grape. *Journal of Chromatography*, 595, 269-281.

## W

---

**Wamhoff, H., & Gribble, G.W. (2012).** Wine and Heterocycles. *Advances in Heterocyclic Chemistry*, 106, 185-225.

**Waterhouse, A.L., & Towey, J.P. (1994).** Oak lactone isomer ratio distinguishes between wines fermented in American and French oak barrels. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 42(9), 1971-1974.

**Watson, J.T., & Sparkman, O.D. (2007).** *Introduction to mass spectrometry: instrumentation, applications and strategies for data interpretation* (4<sup>th</sup> Ed), New-York: Wiley.

**Weeks, S., & Sefton, M.A. (1999).** Analysis of oak-derived wine flavours. *Wine Industry Journal*, 14, 42-43.

**Weyerstahl, P., & Licha, K. (1997).** Synthesis and olfactory properties of the inverse megastigmatrienone and its analogs. *Liebigs Annalen/Recueil*, 1919-1924.

**Wilson, B., & Strauss, C.R. (1986).** The distribution of free and glycosically bound monoterpenes among skin, juice and pulp fractions of some white grape varieties, *American Journal of Enology and Viticulture*, 37(2), 107-111.

**Wold, H. (1985).** Partial Least Squares. *Encyclopedia of statistical science* (Vol 6, pp 581-591). New-York: Wiley.

## Y

---

**Yong-Sheng,T., & Hua, L. (2009).** Active volatiles of Cabernet Sauvignon wine from Changli County. *Journal Health*, 1(3), 176-182.

## Z

---

**Zamora, M.C., & Guirao, M. (2004).** Performance comparison between trained assessors and wine experts using specific sensory attributes. *Journal of Sensory Studies*, 19, 530-545.

**Zea, L., Moyano, L., Ruiz, M.J., & Medina, M. (2010).** Chromatography-olfactometry study of the aroma of fino sherry wines. *International Journal of Analytical Chemistry*, 10, 1-5.

**Zhang, M., Xu, Q., Duan, C., Qu, W., & Wu, Y. (2007).** Comparative study of aromatic compounds in young red wines from Cabernet Sauvignon, Cabernet franc, and Cabernet gernischet varieties in China. *Journal of Food Science*, 72, 248-252.

**Zou, Z., & Buck, L.B. (2006).** Combinatorial effects of odorant mix in olfactory cortex. *Science*, 311, 1477-1481.

**Zwaving, J.H., & Smith, D. (1971).** Composition of the essential oil of Austrian *Mentha pulegium*. *Phytochemistry*, 10, 1951-1953.

---

## ANNEXES

---





---

## **ANNEXE 1 : Questionnaire**

### **(Partie II - Chapitre 1)**

**Nom et prénom :**

**Dans quelle tranche d'âge vous situez-vous ?**

- ☐ 18-30 ans
- ☐ 30-45 ans
- ☐ 45-60 ans
- ☐ Plus de 60 ans

**Dans quelle branche de la filière exercez-vous ? (plusieurs réponses sont possibles)**

- ☐ Production (viticulteur, directeur technique, ched de culture...)
- ☐ Commercialisation (caviste, négociant, courtier)
- ☐ Conseil viticole et/ou œnologique
- ☐ Recherche (dont doctorant)
- ☐ Laboratoire d'œnologie et organisme de contrôle
- ☐ Industrie de la filière (tonnellerie, intrants,...)
- ☐ Journalisme
- ☐ Restauration, sommellerie
- ☐ Etudiant
- ☐ Autre :

**Depuis combien d'années exercez-vous dans la filière viticole ?**

- ☐ Moins de 10 ans
- ☐ Entre 10 et 20 ans
- ☐ Entre 20 et 30 ans
- ☐ Plus de 30 ans

**Dans quelle région viticole avez-vous majoritairement exercé ?**

- ☐ Alsace
- ☐ Aquitaine
- ☐ Bourgogne
- ☐ Champagne
- ☐ Languedoc-Roussillon
- ☐ Pays de Loire

- Provence et Corse
- Vallée du Rhône septentrionale
- Autres pays d'Europe et Suisse
- Amériques, Océanie, Afrique du Sud
- Autre :

**Possédez-vous un ou plusieurs des diplômes suivants ?**

- ☐ Mention Complémentaire Sommellerie
- ☐ BTSA Viticulture œnologie
- ☐ Licence ou Master œnologie
- ☐ Diplôme Nationale d'Œnologue
- ☐ Diplôme Universitaire d'Aptitude à la Dégustation des vins (DUAD)
- ☐ Aucun
- ☐ Autre :

**A quelle fréquence dégustez-vous des vins?**

- Quotidiennement
- Plusieurs fois par semaine
- Plusieurs fois par mois
- Occasionnellement

**Dans le cas d'un vin rouge de la région bordelaise, lorsque l'on vous dit « bouquet de vieillissement réducteur », à quoi pensez-vous ?**

Indiquez très spontanément tout ce qui vous traverse l'esprit. Si l'expression « bouquet de vieillissement réducteur » ne vous est pas familière, répondez « rien » à la question.

**Imaginez que vous ayez à expliquer à un ami de qu'est le bouquet de vieillissement réducteur d'un vin rouge de la région bordelaise. Quels seraient selon vous les descripteurs les plus adaptés pour le définir sensoriellement ?**

Pour cette question, proposez au maximum 5 descripteurs aromatiques. Si l'expression « bouquet de vieillissement réducteur » ne vous est pas familière, répondez « rien » à la question.

**ANNEXE 2: Fiche de dégustation pour la définition sensorielle du bouquet de  
vieillessement des vins rouges de Bordeaux réalisée par le panel de  
professionnels (Partie II - Chapitre 2)**

**DÉGUSTATION - PREMIÈRE PARTIE**

---

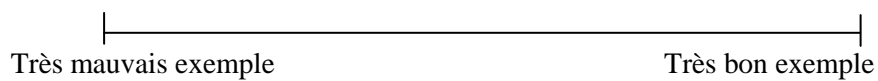
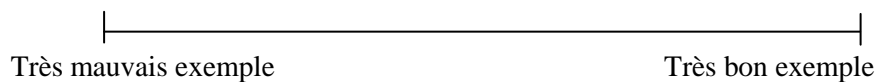
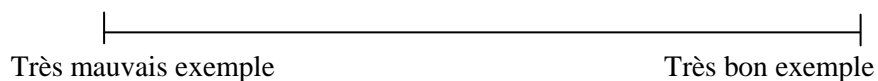
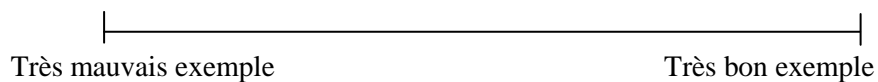
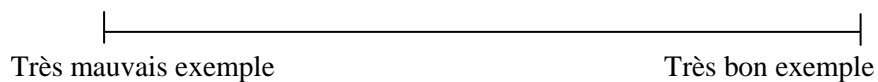
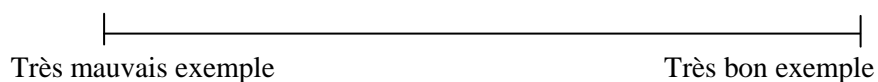
**Evaluation globale (olfactive et gustative)**

Tous les échantillons de vins qui vous sont présentés sont des vins rouges issus des appellations de la région bordelaise. Les millésimes sont compris entre 1995 et 2004 (inclus).

Pour chaque série, 6 échantillons de vin vous sont présentés. Vous imaginez devoir expliquer à quelqu'un ce qu'est le « bouquet de vieillissement réducteur ». Pour chaque échantillon de vin, vous devez vous demander s'il s'agit d'un bon ou d'un mauvais exemple.

A la fin de chaque série, vous retiendrez **au maximum 2 échantillons** qui vous semblent être les meilleurs exemples pour traduire le « bouquet de vieillissement réducteur ». Vous les disposerez sur la table en verre de votre poste. N'oubliez pas d'identifier ces échantillons en inscrivant leur numéro sur le pied du verre.

**Veillez déguster dans l'ordre indiqué par la feuille**

**SERIE 1**Echantillon n° :Typicité « bouquet  
de vieillissement »Echantillon n° :Typicité « bouquet  
de vieillissement »Echantillon n° :Typicité « bouquet  
de vieillissement »Echantillon n° :Typicité « bouquet  
de vieillissement »Echantillon n° :Typicité « bouquet  
de vieillissement »Echantillon n° :Typicité « bouquet  
de vieillissement »

---

## DÉGUSTATION - DEUXIÈME PARTIE

---

### **Evaluation globale (olfactive et gustative)**

Pour chaque échantillon de vin que vous avez retenu dans la première partie de la dégustation, vous devez indiquer entre 1 et 5 descripteurs aromatiques qui vous semblent être les plus appropriés pour caractériser le « bouquet de vieillissement réducteur ». N'oubliez pas d'indiquer, pour chaque échantillon de vin, le numéro correspondant.

Echantillon n° :

Descripteurs aromatiques associés :

-  
-  
-  
-  
-

Echantillon n° :

Descripteurs aromatiques associés :

-  
-  
-  
-  
-

Echantillon n° :

Descripteurs aromatiques associés :

-  
-  
-  
-  
-

Echantillon n° :

Descripteurs aromatiques associés :

-  
-  
-  
-  
-

Echantillon n° :

Descripteurs aromatiques associés :

-  
-  
-  
-  
-

Echantillon n° :

Descripteurs aromatiques associés :

-  
-  
-  
-  
-

Echantillon n° :

Descripteurs aromatiques associés :

-  
-  
-  
-  
-

Echantillon n° :

Descripteurs aromatiques associés :

-  
-  
-  
-  
-

Echantillon n° :

Descripteurs aromatiques associés :

-  
-  
-  
-  
-

Echantillon n° :

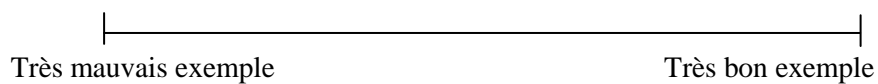
Descripteurs aromatiques associés :

-  
-  
-  
-  
-



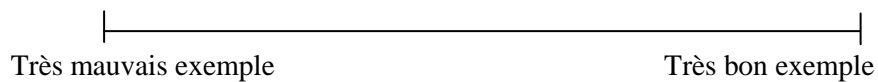
Echantillon n° :

Typicité « bouquet  
de vieillissement »



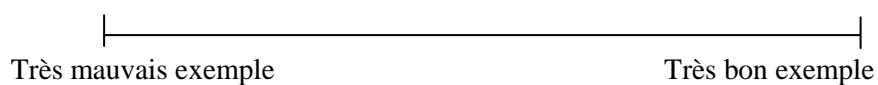
Echantillon n° :

Typicité « bouquet  
de vieillissement »



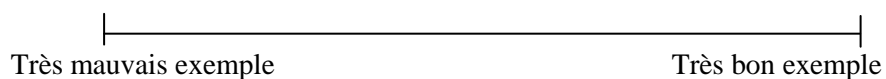
Echantillon n° :

Typicité « bouquet  
de vieillissement »



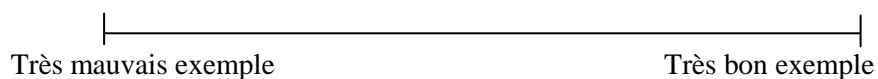
Echantillon n° :

Typicité « bouquet  
de vieillissement »



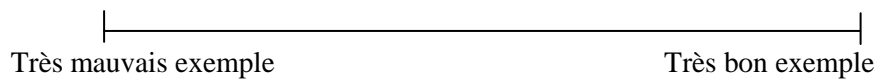
Echantillon n° :

Typicité « bouquet  
de vieillissement »



Echantillon n° :

Typicité « bouquet  
de vieillissement »





## **DÉGUSTATION - DEUXIÈME PARTIE**

---

### **Evaluation globale (olfactive et gustative)**

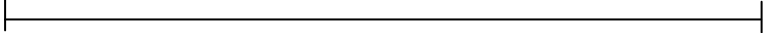
Lors d'une première dégustation, sept descripteurs aromatiques les plus cités pour caractériser l'espace sensoriel du bouquet de vieillissement ont été retenus. Ce sont les descripteurs « *fruits frais* », « *sous-bois* », « *truffe* », « *menthe* », « *réglisse* », « *grillé* » et « *épicé* ».

Pour chaque échantillon, vous devez évaluer l'intensité de ces descripteurs à l'aide de l'échelle proposée.

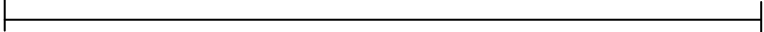
**Veillez déguster dans l'ordre indiqué par la feuille**

Echantillon n° :


***Fruits frais rouges  
et noirs***

Peu intense  Très intense

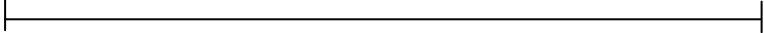
***Sous bois***

Peu intense  Très intense

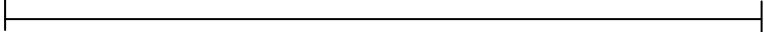
***Truffe***

Peu intense  Très intense

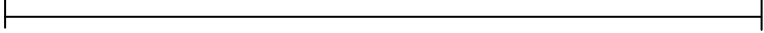
***Menthe***

Peu intense  Très intense

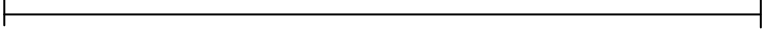
***Régliste***

Peu intense  Très intense

***Grillé***

Peu intense  Très intense

***Epicé***

Peu intense  Très intense

Commentaires libres (si vous le désirez) :

.....

.....

.....

.....

**ANNEXE 4: Ensemble du vocabulaire aromatique généré par le panel de  
professionnels lors de la description libre  
(Partie II - Chapitre 2)**

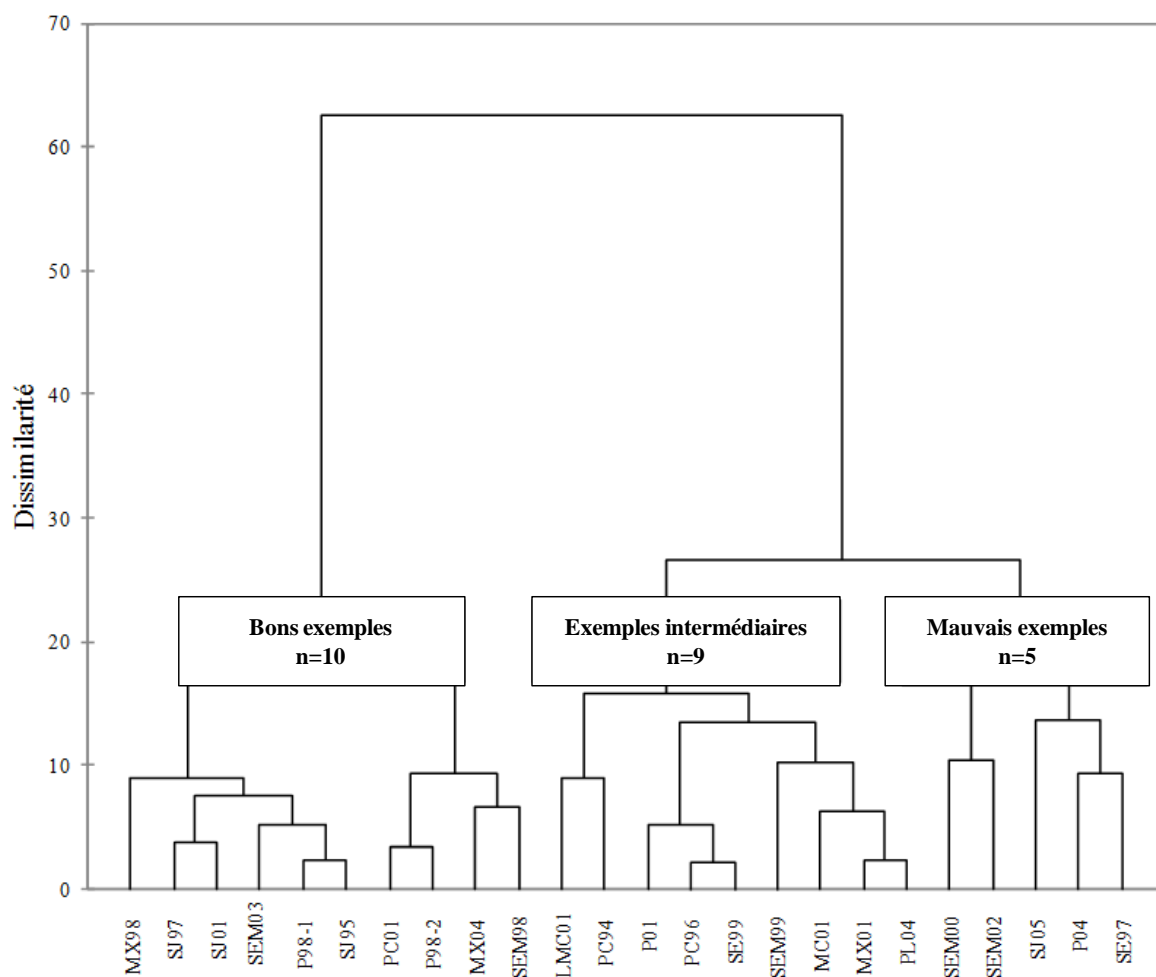
<b>Classe aromatique</b>	<b>Descripteur</b>	<b>Termes générés par le panel</b>
<b>Classe 1</b>	Sous bois	<i>Sous-bois</i>
		<i>Humus</i>
	Truffe	<i>Terre humide</i>
		<i>Truffe</i>
	Fruits frais rouges et noirs	<i>Fruits frais</i>
		<i>Fruits noirs</i>
		<i>Cassis</i>
		<i>Mûre</i>
		<i>Cerise mûre</i>
		<i>Fraise</i>
		<i>Fraise des bois</i>
		<i>Epicé</i>
		<i>Epices douces</i>
		<i>Clou de girofle</i>
		<i>Curry</i>
	Réglisse	<i>Réglisse</i>
	Menthe	<i>Menthe</i>
	Grillé	<i>Grillé</i>
<b>Classe 2</b>	Tabac	<i>Tabac</i>
		<i>Cigare</i>
		<i>Boite à cigare</i>
	Boisé	<i>Boisé</i>
		<i>Futaille</i>
		<i>Barrique chaude</i>
	Fumée	<i>Fumée</i>
		<i>Empyreumatique</i>

Classe aromatique	Descripteur	Termes générés par le panel
Classe 2	Cuir	<i>Cuir</i>
	Cèdre	<i>Cèdre</i>
	Café torréfié	<i>Café</i> <i>Café torréfié</i> <i>Torréfaction</i> <i>Marc de café</i>
	Suie	<i>Suie</i>
	Vanille	<i>Vanille</i>
	Fruits cuits	<i>Fruits rouges cuits</i>
	Animal	<i>Animal</i> <i>Fourrure</i>
	Atre de cheminée	<i>Atre de cheminée</i>
	Chocolat	<i>Chocolat</i> <i>Chocolat au lait</i>
	Caramel	<i>Caramel</i>
Classe 3	Fleurs sèches	<i>Fleurs sèches</i>
	Fleurs fraîches	<i>Rose</i> <i>Violette</i> <i>Tilleul</i>
	Graphite	<i>Graphite</i>
	Gibier	<i>Gibier</i>
	Viandé	<i>Viandé</i>
	Végétal	<i>Feuilles sèches</i> <i>Plantes agrestes</i> <i>Racines</i> <i>Paille</i> <i>Térébenthine</i> <i>Cosse des pois</i>
	Fougère sèche	<i>Fougère sèche</i>
	Mie de pain	<i>Mie de pain</i>
	Feuilles mortes	<i>Feuilles mortes</i>

Classe aromatique	Descripteur	Termes générés par le panel
Classe 3	Crème	<i>Crème</i>
		<i>Crémeux</i>
	Fruits à l'alcool	<i>Fruits à l'alcool</i>
	Goudron	<i>Goudron</i>
	Amande	<i>Amande</i>
		<i>Amande amère</i>
Classe 4	Beurre	<i>Beurre</i>
	Cacao	<i>Cacao</i>
	Eucalyptus	<i>Eucalyptus</i>
	Figue sèche	<i>Figue sèche</i>
	Conifère	<i>Conifère</i>
	Craie	<i>Craie</i>
	Brioche	<i>Brioche</i>
	Pomme de terre	<i>Pomme de terre</i>
	Bois de santal	<i>Bois de santal</i>
	Crème anglaise	<i>Crème anglaise</i>
	Poivre	<i>Poivre</i>
	Silex	<i>Silex</i>
	Herbes sèches	<i>Herbes sèches</i>
	Bulbe d'iris	<i>Bulbe d'iris</i>
	Cire	<i>Cire</i>
	Crésol	<i>Crésol</i>
	Somesthésique	<i>Somesthésique</i>
	Métallique	<i>Métallique</i>
		<i>Etain</i>
Classe 5	Biscuit	<i>Biscuit</i>
	Champignon	<i>Champignon</i>
	Comté	<i>Comté</i>
	Datte	<i>Datte</i>
	Coriandre	<i>Graines de coriandre</i>
	Lacté	<i>Lacté</i>

Classe aromatique	Descripteur	Termes générés par le panel
Classe 5	Laine mouillée	<i>Laine mouillée</i>
	Lichen	<i>Lichen</i>
	Liqueur	<i>Liqueur</i>
	Noix de muscade	<i>Noix de muscade</i>
	Noix de coco	<i>Noix de coco</i>
	Œillet	<i>Œillet</i>
	Orange confite	<i>Orange confite</i>
	Pain d'épices	<i>Pain d'épices</i>
	Fruits confiturés	<i>Fruits confiturés</i>
		<i>Fruits noirs confiturés</i>
	Pâtisserie	<i>Pâtisserie</i>
		<i>Crème brûlée</i>
	Lavande	<i>Lavande</i>
	Tomate sèche	<i>Tomate sèche</i>

**ANNEXE 5 : Dendrogramme issu de la Classification Ascendante Hierarchique  
appliquée aux notes de typicité du bouquet de vieillissement des 24 vins rouges  
de Bordeaux étudiés (Partie III - Chapitre 1)**



**ANNEXE 6 : Paramètres de calibration et ions (m/z) utilisés pour la détection et la quantification des composés aromatiques du bois de chêne (Partie III - Chapitre 1)**

Composé	Ions (m/z)	Equation de la courbe de calibration	Coefficient R <sup>2</sup>	Gamme de concentration	Etalon interne
<i>cis</i> -oak lactone	71/87/ <b>99</b>	537 <i>x</i>	0,997	0,01-143 µg/L	EI 1
<i>trans</i> -oak lactone	71/87/ <b>99</b>	497 <i>x</i>	0,999	0,01-210 µg/L	EI 1
Eugénol	131/149/ <b>164</b>	904 <i>x</i>	0,999	0,01-182 µg/L	EI 1
Gaïacol	81/ <b>109</b> /124	576 <i>x</i>	0,999	0,01-174 µg/L	EI 1
Vanilline	123/ <b>151</b> /152	1263 <i>x</i>	0,999	0,01-1380 µg/L	EI 1
Acétovanillone	<b>151</b> /166	685 <i>x</i>	0,999	0,01-230 µg/L	EI 1
Syringaldéhyde	167/181/ <b>182</b>	1534 <i>x</i>	0,992	0,01-270 µg/L	EI 1
Furfural	<b>95</b> /96	1012 <i>x</i>	0,999	0,01-900 µg/L	EI 1
5-méthylfurfural	81/109/ <b>110</b>	729 <i>x</i>	0,999	0,01-530 µg/L	EI 1
Isomères Tabanone					
<i>mégastigma</i> -4,6Z,8E-trièn-3-one	133/147/ <b>190</b>	20000 <i>x</i>	0,999	0,3-43,5 µg/L	EI 2
<i>mégastigma</i> -4,7E,9-trièn-3-one	133/147/ <b>190</b>	14286 <i>x</i>	0,998	0,9-126,4 µg/L	EI 2
<i>mégastigma</i> -4,6Z,8Z-trièn-3-one	133/147/ <b>190</b>	10000 <i>x</i>	0,995	1,0-138,3 µg/L	EI 2
<i>mégastigma</i> -4,6E,8E-trièn-3-one	133/147/ <b>190</b>	50000 <i>x</i>	0,999	0,1-15,8 µg/L	EI 2
<i>mégastigma</i> -4,6E,8Z-trièn-3-one	133/147/ <b>190</b>	14286 <i>x</i>	0,999	0,5-71,1 µg/L	EI 2
1-Dodécanol	55/69/ <b>83</b>	EI 1	-	1600 µg/L	-
2-Dodécanol	55/ <b>83</b>	EI 2	-	400 µg/L	-

EI : étalon interne ; les ions m/z en gras correspondent aux ions de quantification ; *x* = Ai/AEI avec Ai : aire du composé dosé



**ANNEXE 7 : Paramètres de calibration et ions (m/z) utilisés pour la détection et la quantification des hétérocycles aromatiques**  
**(Partie III - Chapitre 1)**

Composé	Ions (m/z)	Equation de la courbe de calibration	Coefficient R <sup>2</sup>	Gamme de concentration
Thiazole	<b>85/58</b>	0,37 <i>x</i>	0,994	0,01-100 µg/L
2-méthylthiazole	<b>58/99</b>	1,42 <i>x</i>	0,996	0,01-100 µg/L
4-méthylthiazole	71/72/ <b>99</b>	1,06 <i>x</i>	0,998	0,01-100 µg/L
2-éthylthiazole	98/112/ <b>113</b>	2,66 <i>x</i>	0,997	0,01-100 µg/L
2-acétylthiazole	99/112/ <b>127</b>	0,76 <i>x</i>	0,997	0,01-100 µg/L
2-acétylfurane	<b>95/110</b>	1,01 <i>x</i>	0,998	0,01-100 µg/L
2,3-dihydrobenzofurane	<b>91/121</b>	3,14 <i>x</i>	0,998	0,01-100 µg/L
3-acétyl-2,5-diméthylfurane	91/ <b>123</b> /138	5,52 <i>x</i>	0,996	0,01-100 µg/L
2-acétylthiophène	83/ <b>111</b> /126	1,85 <i>x</i>	0,994	0,01-100 µg/L
3-acétylthiophène	<b>111</b> /126	1,56 <i>x</i>	0,994	0,01-100 µg/L
2,3-diméthylthiophène	97/ <b>111</b> /112	1,89 <i>x</i>	0,999	0,01-100 µg/L
2,5-diméthylthiophène	<b>95/111</b>	2,59 <i>x</i>	0,999	0,01-100 µg/L
2-acétylpyrazine	43/ <b>80</b> /122	1,58 <i>x</i>	0,993	0,01-100 µg/L
2-méthylpyrazine	<b>67/94</b>	1,08 <i>x</i>	0,996	0,01-100 µg/L
2-éthylpyrazine	80/ <b>107</b> /108	1,96 <i>x</i>	0,999	0,01-100 µg/L
2,6-diméthylpyrazine	<b>42</b> /67/108	2,54 <i>x</i>	0,999	0,01-100 µg/L
2,3-diéthylpyrazine	80/ <b>121</b> /136	3,73 <i>x</i>	0,998	0,01-100 µg/L
2-éthyl-3-méthylpyrazine	94/ <b>121</b> /122	1,98 <i>x</i>	0,999	0,01-100 µg/L
2-acétyl-3-méthylpyrazine	<b>93</b> /94/136	0,82 <i>x</i>	0,993	0,01-100 µg/L
2,3,5-triméthylpyrazine	42/ <b>81</b> /122	2,99 <i>x</i>	0,998	0,01-100 µg/L
2,3,5,6-tétraméthylpyrazine	<b>54</b> /136	1,03 <i>x</i>	0,995	0,01-100 µg/L
2,4,5-triméthylloxazole	82/96/ <b>111</b>	1,02 <i>x</i>	0,999	0,01-100 µg/L
2-méthylpyrazine-d <sub>6</sub>	<b>100</b>	EI	-	700 µg/L

EI : étalon interne ; les ions m/z en gras correspondent aux ions de quantification ; *x* = Ai/AEI avec Ai : aire du composé dosé

**ANNEXE 8 : Paramètres de calibration et ions (m/z) utilisés pour la détection et la quantification terpènes et C13-norisoprénoïdes (Partie III- Chapitre 1)**

Composé	Ions (m/z)	Equation de la courbe de calibration	Coefficient R <sup>2</sup>	Gamme de concentration
$\alpha$ -terpinéol	<b>59</b> /121/136	0,7526 $x$	0,991	10-176 $\mu\text{g/L}$
Linalol	71/ <b>93</b> /121/136	0,8488 $x$	0,999	0,04-46 $\mu\text{g/L}$
1,8 cinéole	81/ <b>108</b> /154	26,121 $x$	0,996	0,05-54,2 $\mu\text{g/L}$
1,4-cinéole	<b>111</b> /125/154	14,635 $x$	0,997	0,05-51 $\mu\text{g/L}$
$\alpha$ -terpinène	93/ <b>121</b> /136	0,1085 $x$	0,996	0,04-40 $\mu\text{g/L}$
$\gamma$ -terpinène	<b>93</b> /121/136	0,1388 $x$	0,997	0,05-54 $\mu\text{g/L}$
Terpinolène	93/121/ <b>136</b>	0,1397 $x$	0,990	0,05-41 $\mu\text{g/L}$
4-terpinéol	<b>93</b> /121/136	1,2396 $x$	0,999	0,06-60 $\mu\text{g/L}$
Vitispirane	93/121/136/177/192	0,2156 $x$	0,994	3-61 $\mu\text{g/L}$
$\beta$ -damascenone	<b>69</b> /121/190	0,102 $x$	0,990	0,06-60 $\mu\text{g/L}$
$\beta$ -ionone	43/ <b>177</b> /192	1,151 $x$	0,997	0,05-47,5 $\mu\text{g/L}$
2-octanol	<b>45</b> /55	EI	-	10 $\mu\text{g/L}$
EI : étalon interne ; les ions m/z en gras correspondent aux ions de quantification ; $x = A_i/A_{EI}$ avec $A_i$ : aire du composé dosé				

**ANNEXE 9 : Paramètres de calibration et ions (m/z) utilisés pour la détection et la quantification des composés soufrés  
(Partie III - Chapitre 1)**

Composé	Ions (m/z)	Equation de la courbe de calibration	Coefficient R <sup>2</sup>	Gamme de concentration	Etalon interne
DMS	45/47/ <b>62</b>	9,003 $x$	0,998	2-200 µg/L	EI 1
4MSP	75/99/ <b>132</b>	1695 $x$	0,996	1-40 ng/L	EI 2
3SH	100/ <b>134</b>	1154 $x$	0,999	1-2000 ng/L	EI 3
A3SH	88/101/ <b>116</b>	1676 $x$	0,992	1-400 ng/L	EI 3
2FMT	53/81/ <b>114</b>	273 $x$	0,998	1-200 ng/L	EI 2
BMT	91/ <b>124</b>	125 $x$	0,991	1-200 ng/L	EI 2
E2SP	61/88/ <b>134</b>	256 $x$	0,998	1-2000 ng/L	EI 2
E3SP	61/88/ <b>134</b>	102 $x$	0,998	1-2000 ng/L	EI 2
Thiophène	45/58/ <b>84</b>	EI 1	-	330 µg/L	-
3MMB	75/100/ <b>134</b>	EI 2	-	37 ng/L	-
6SH	<b>101</b> /116	EI 3	-	43 ng/L	-
EI : étalon interne ; les ions m/z en gras correspondent aux ions de quantification ; $x = A_i/A_{EI}$ avec $A_i$ : aire du composé dosé					

**ANNEXE 10 : Résultats de quantification des composés aromatiques étudiés dans les 24 vins rouges de Bordeaux analysés****(Partie III - Chapitre 1)**

<b>BONS EXEMPLES (n=10)</b>	<b>PC01</b>	<b>SJ97</b>	<b>SEM98</b>	<b>SJ01</b>	<b>SJ95</b>	<b>MX98</b>	<b>P98-1</b>	<b>SEM03</b>	<b>P98-2</b>	<b>MX04</b>
<i>note moyenne de typicité</i>	5,2	5,9	6,0	6,0	6,2	6,5	6,7	6,8	6,8	7,2
<i>cis</i> oak-lactone (µg/L)	68	69	68	73	50	59	83	159	66	91
<i>trans</i> oak-lactone (µg/L)	63	59	56	58	48	57	72	84	66	68
Eugénol (µg/L)	7	8	8	9	7	10	11	14	11	11
Gaïacol (µg/L)	6	11	8	9	7	13	18	10	9	11
Vanilline (µg/L)	23	8	14	14	13	13	24	23	12	29
Acétovanillone (µg/L)	22	26	19	19	21	27	23	34	25	19
Syringaldéhyde (µg/L)	17	6	6	12	7	6	7	16	8	11
Furfural (µg/L)	202	93	133	77	52	40	200	95	93	159
5-méthylfurfural (µg/L)	3	2	2	2	2	2	4	3	4	3
Tabanone (Isomère 2) (µg/L)	0,7	0,2	0,2	0,4	0,4	0,3	0,3	0,5	0,2	0,4
Σ tabanone ( <i>isomères 1,3,4 et 5</i> ) (µg/L)	6	7	5	4	8	5	10	7	9	5
Thiazole (µg/L)	9	10	10	13	13	11	12	14	10	12
4-méthylthiazole (µg/L)	0,3	0,2	0,0	0,1	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2-éthylthiazole (µg/L)	0,3	0,5	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,4	0,2	0,4
2-acétylthiazole (µg/L)	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,0	0,3	0,0	0,2
2-acétylfurane (µg/L)	55	41	46	45	44	59	67	75	42	48
3-acétyl-2,5-diméthylfurane (µg/L)	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1
2-acétylthiophène (µg/L)	1,3	0,8	1,5	0,8	1,0	0,5	1,2	1,2	0,5	1,2
3-acétylthiophène (µg/L)	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
2-acétylpyrazine (µg/L)	0,1	3,2	0,0	0,6	0,5	0,5	1,7	0,0	0,6	0,3
2-éthylpyrazine (µg/L)	0,0	0,1	0,0	0,2	0,2	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1
2,6-diméthylpyrazine (µg/L)	0,4	0,5	0,4	0,4	0,6	0,2	0,5	0,4	0,8	0,4
2,3-diéthylpyrazine (µg/L)	0,2	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,5	0,2	0,1	0,2
2-acétyl-3-méthylpyrazine (µg/L)	3,4	2,1	4,4	1,2	1,4	0,9	3,3	3,2	1,1	3,5
2,3,5,6-tétraméthylpyrazine (µg/L)	1,6	1,4	1,3	1,1	1,2	0,9	2,5	1,5	0,0	1,4
2,4,5-triméthylloxazole (µg/L)	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,0	0,3	0,0	0,1

<b>BONS EXEMPLES (n=10)</b>	<b>PC01</b>	<b>SJ97</b>	<b>SEM98</b>	<b>SJ01</b>	<b>SJ95</b>	<b>MX98</b>	<b>P98-1</b>	<b>SEM03</b>	<b>P98-2</b>	<b>MX04</b>
<i>note moyenne de typicité</i>	5,2	5,9	6,0	6,0	6,2	6,5	6,7	6,8	6,8	7,2
$\alpha$ -terpinéol ( $\mu\text{g/L}$ )	21	10	18	9	8	16	9	14	8	20
Linalol ( $\mu\text{g/L}$ )	42	11	16	11	6	16	9	27	4	26
1,8-cinéole ( $\text{ng/L}$ )	87	97	127	95	95	68	63	54	79	54
1,4-cinéole ( $\text{ng/L}$ )	0	0	1	0	1	0	1	0	1	0
$\gamma$ -terpinène ( $\text{ng/L}$ )	8	7	7	8	6	7	7	1	7	15
$\alpha$ -terpinène ( $\text{ng/L}$ )	4	2	3	3	2	0	2	0	2	3
Terpinolène ( $\text{ng/L}$ )	12	12	11	14	12	12	12	1	12	13
4-terpinéol ( $\text{ng/L}$ )	50	23	56	34	22	52	20	21	24	32
Vitispirane ( $\mu\text{g/L}$ )	6	4	5	3	3	7	8	5	5	4
$\beta$ -damascenone ( $\text{ng/L}$ )	591	690	426	522	622	758	739	462	738	949
$\beta$ -ionone ( $\text{ng/L}$ )	10	8	4	9	7	23	5	8	8	6
DMS ( $\mu\text{g/L}$ )	55	67	140	57	69	122	102	105	139	131
2FMT ( $\text{ng/L}$ )	132	39	127	103	91	99	150	114	109	57
3SH ( $\text{ng/L}$ )	634	435	325	327	313	453	444	611	513	513
BMT ( $\text{ng/L}$ )	5	5	2	12	5	6	12	5	11	21
E2SP ( $\text{ng/L}$ )	134	161	314	102	129	116	145	195	241	148
E3SP ( $\text{ng/L}$ )	1181	1526	1847	1401	1446	2146	2243	1491	2743	910
4MSP ( $\text{ng/L}$ )	9	7	7	10	7	7	9	7	7	7

EXEMPLES INTERMEDIAIRES (n=9)	SE99	P01	PC94	PC96	LMC01	MX01	PL04	MC01	SEM99
<i>note moyenne de typicité</i>	4,5	4,6	4,6	4,7	4,9	4,9	5,2	5,3	5,5
<i>cis</i> oak-lactone (µg/L)	50	59	110	50	30	91	116	64	50
<i>trans</i> oak-lactone (µg/L)	39	54	68	43	30	64	80	53	39
Eugénol (µg/L)	9	9	15	6	7	11	12	5	9
Gaïacol (µg/L)	7	7	14	7	4	13	15	9	7
Vanilline (µg/L)	23	15	15	13	11	22	21	19	23
Acétovanillone (µg/L)	18	15	25	16	10	24	30	19	18
Syringaldéhyde (µg/L)	10	7	5	4	2	21	16	13	10
Furfural (µg/L)	166	129	145	28	78	44	64	13	166
5-méthylfurfural (µg/L)	5	2	4	1	2	1	2	0	5
Tabanone (Isomère 2) (µg/L)	0,3	0,5	0,3	0,1	0,4	0,5	0,3	1,2	0,4
Σ tabanone ( <i>isomères 1,3,4 et 5</i> ) (µg/L)	8	8	9	6	4	6	4	6	5
Thiazole (µg/L)	11	13	10	10	12	11	12	11	10
4-méthylthiazole (µg/L)	0,0	0,0	0,2	0,1	0,0	3,1	0,0	0,0	0,0
2-éthylthiazole (µg/L)	0,2	0,3	0,6	0,4	0,3	0,4	0,2	0,2	0,3
2-acétylthiazole (µg/L)	0,1	0,5	0,3	0,1	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1
2-acétylfurane (µg/L)	23	74	22	18	64	54	25	42	67
3-acétyl-2,5-diméthylfurane (µg/L)	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2
2-acétylthiophène (µg/L)	1,2	1,4	1,1	1,0	2,2	0,5	0,6	1,9	1,1
3-acétylthiophène (µg/L)	0,1	0,1	0,1	0,1	1,1	0,1	0,1	0,1	0,2
2-acétylpyrazine (µg/L)	0,2	3,5	0,0	1,5	0,0	0,0	0,4	54,6	2,1
2-éthylpyrazine (µg/L)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1	0,1
2,6-diméthylpyrazine (µg/L)	0,2	8,7	0,2	0,3	0,3	0,5	0,6	0,5	0,9
2,3-diéthylpyrazine (µg/L)	0,5	0,3	0,2	0,4	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
2-acétyl-3-méthylpyrazine (µg/L)	3,8	3,6	3,3	1,0	6,6	1,1	0,6	6,6	0,8
2,3,5,6-tétraméthylpyrazine (µg/L)	1,3	1,5	1,1	1,0	1,7	1,3	1,1	1,5	0,8
2,4,5-triméthylloxazole (µg/L)	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0

EXEMPLES INTERMEDIAIRES (n=9)	SE99	P01	PC94	PC96	LMC01	MX01	PL04	MC01	SEM99
<i>note moyenne de typicité</i>	4,5	4,6	4,6	4,7	4,9	4,9	5,2	5,3	5,5
$\alpha$ -terpinéol ( $\mu\text{g/L}$ )	8	13	0	10	11	23	13	21	8
Linalol ( $\mu\text{g/L}$ )	8	14	20	5	32	36	24	33	4
1,8-cinéole (ng/L)	291	55	109	239	106	55	60	244	66
1,4-cinéole (ng/L)	394	152	485	403	225	250	243	234	260
$\gamma$ -terpinène (ng/L)	2	1	1	1	2	0	3	2	1
$\alpha$ -terpinène (ng/L)	8	6	1	1	7	7	7	8	6
Terpinolène (ng/L)	13	12	2	1	12	11	12	13	11
4-terpinéol (ng/L)	21	13	52	20	39	114	32	34	11
Vitispirane ( $\mu\text{g/L}$ )	4	6,3	4,5	3,8	4,5	3,8	5,2	6,0	4,3
$\beta$ -damascenone (ng/L)	514	553	716	669	461	583	768	798	447
$\beta$ -ionone (ng/L)	6	4	15	25	7	29	13	6	5
DMS ( $\mu\text{g/L}$ )	56	40	39	70	84	31	66	51	66
2FMT (ng/L)	67	71	74	43	29	47	14	39	14
3SH (ng/L)	326	242	414	266	259	471	180	286	299
BMT (ng/L)	12	13	22	10	5	6	16	2	3
E2SP (ng/L)	210	98	182	182	229	123	77	83	94
E3SP (ng/L)	2359	1829	2693	2348	864	1788	942	1112	1637
4MSP (ng/L)	7	9	5	8	8	8	10	8	7

MAUVAIS EXEMPLES (n=5)	SEM02	SJ05	SE97	P04	SEM00
<i>note moyenne de typicité</i>	2,4	3,9	3,9	4,0	4,0
<i>cis</i> oak-lactone (µg/L)	82	117	43	114	46
<i>trans</i> oak-lactone (µg/L)	51	106	33	74	35
Eugénol (µg/L)	10	15	5	14	8
Gaïacol (µg/L)	16	18	8	12	10
Vanilline (µg/L)	19	19	15	32	10
Acétovanillone (µg/L)	22	13	19	37	27
Syringaldéhyde (µg/L)	10	10	5	25	4
Furfural (µg/L)	93	88	8	154	100
5-méthylfurfural (µg/L)	3	3	4	4	2
Tabanone (Isomère 2) (µg/L)	0,3	0,2	0,2	0,4	0,2
Σ tabanone ( <i>isomères 1,3,4 et 5</i> ) (µg/L)	5	5	11	8	3
Thiazole (µg/L)	11	11	10	12	11
4-méthylthiazole (µg/L)	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
2-éthylthiazole (µg/L)	0,3	0,5	0,4	0,3	0,2
2-acétylthiazole (µg/L)	0,1	0,2	0,1	0,0	0,1
2-acétylfurane (µg/L)	47	36	22	50	48
3-acétyl-2,5-diméthylfurane (µg/L)	0,2	0,1	0,1	0,3	0,1
2-acétylthiophène (µg/L)	1,0	0,7	1,2	1,4	0,9
3-acétylthiophène (µg/L)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
2-acétylpyrazine (µg/L)	0,5	0,2	0,0	0,0	0,0
2-éthylpyrazine (µg/L)	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
2,6-diméthylpyrazine (µg/L)	0,5	0,8	0,3	0,6	0,3
2,3-diéthylpyrazine (µg/L)	0,3	0,4	0,3	0,2	0,7
2-acétyl-3-méthylpyrazine (µg/L)	1,0	0,7	3,9	4,0	0,7
2,3,5,6-tétraméthylpyrazine (µg/L)	1,0	0,8	1,2	1,7	0,7
2,4,5-triméthylloxazole (µg/L)	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1



MAUVAIS EXEMPLES (n=5)	SEM02	SJ05	SE97	P04	SEM00
<i>note moyenne de typicité</i>	2,4	3,9	3,9	4,0	4,0
$\alpha$ -terpinéol ( $\mu\text{g/L}$ )	8	13	8	14	8
Linalol ( $\mu\text{g/L}$ )	9	8	11	26	16
1,8-cinéole ( $\text{ng/L}$ )	98	60	83	52	243
1,4-cinéole ( $\text{ng/L}$ )	74	522	359	140	215
$\gamma$ -terpinène ( $\text{ng/L}$ )	18	2	2	1	2
$\alpha$ -terpinène ( $\text{ng/L}$ )	7	7	8	1	7
Terpinolène ( $\text{ng/L}$ )	13	14	13	1	12
4-terpinéol ( $\text{ng/L}$ )	10	24	32	25	15
Vitispirane ( $\mu\text{g/L}$ )	7	6	7	8	3
$\beta$ -damascenone ( $\text{ng/L}$ )	605	629	435	534	480
$\beta$ -ionone ( $\text{ng/L}$ )	4	8	19	9	7
DMS ( $\mu\text{g/L}$ )	65	23	65	42	43
2FMT ( $\text{ng/L}$ )	29	15	73	58	30
3SH ( $\text{ng/L}$ )	175	100	346	230	253
BMT ( $\text{ng/L}$ )	6	1	6	2	5
E2SP ( $\text{ng/L}$ )	105	90	135	110	93
E3SP ( $\text{ng/L}$ )	1891	1340	1866	1014	1323
4MSP ( $\text{ng/L}$ )	7	20	8	3	10

---

**ANNEXE 11 : Fiche de dégustation pour les tests triangulaires**  
**(Partie III - Chapitre 2)**

---

**Evaluation orthonasale uniquement**

---

Pour chaque test, trois échantillons vous sont présentés, deux sont identiques, le troisième est différent.

Veuillez indiquer pour chaque test celui qui vous semble être différent

	Verres		
<b>Poste 1</b>	432	865	138
<b>Poste 2</b>	098	256	757
<b>Poste 3</b>	680	577	409

**ANNEXE 12 : Fiche de dégustation pour les profils sensoriels**  
**(Partie III – Chapitre 2)**

**Evaluation orthonasale uniquement**

Veuillez positionner sur les échelles proposées les 3 échantillons présentés simultanément  
en fonction de leurs intensités pour les différents descripteurs.

**Echantillon 843**

Fruits frais  
rouges et noirs

Peu intense Très intense

Sous-bois

Peu intense Très intense

Truffe

Peu intense Très intense

Régλισse

Peu intense Très intense

Menthe

Peu intense Très intense

Grillé

Peu intense Très intense

Epicé

Peu intense Très intense

**Commentaires libres :**

.....

.....

**ANNEXE 13 : Table de significativité des tests triangulaires**  
**(Martin & de Revel, 1999) - (Partie III - Chapitre 2)**

Nombres de tests réalisés	Nombres critiques		
	Seuil		
	5 %	1 %	0,1 %
10	7	8	9
11	7	8	9
12	8	9	10
13	8	9	10
14	9	10	11
15	9	10	12
16	10	11	12
17	10	11	13
18	10	12	13
19	11	12	14
20	11	13	14
21	12	13	15
22	12	14	15
23	13	14	16
24	13	14	16
25	13	15	17
26	14	15	17
27	14	16	18
28	15	16	18
29	15	17	19
30	16	17	19
31	16	18	19
32	16	18	20
33	17	19	20
34	17	19	21
35	17	19	21
36	17	20	22



---

**ANNEXE 15 : Fiche de dégustation pour le test de classement**  
**(Partie III - Chapitre 4)**

---

**Evaluation orthonasale uniquement**

---

Classez les 5 échantillons qui vous sont présentés **du moins intense au plus intense** pour le descripteur «**menthe** ».

- *intense*        <        <        <        <        + *intense*

**ANNEXE 16 : Notes moyennes de typicité et résultats des profils sensoriels des 22 vins rouges de Bordeaux (Partie IV)**

Appellation	Code	Typicité (moyenne ± écartype)	Intensité des descripteurs aromatiques étudiés (moyenne ± écartype)					
			Sous-bois	Truffe	Grillé	Empyreumatique	Fruits frais rouges et noirs	Menthe
Margaux	MX95	4,0 ± 1,5	1,9 ± 0,5	4,3 ± 1,3	3,9 ± 1,3	3,8 ± 1,6	2,0 ± 0,8	4,5 ± 1,2
	MX00	4,1 ± 1,1	5,1 ± 1,2	4,3 ± 1,4	3,5 ± 1,0	4,2 ± 1,4	2,6 ± 1,3	4,2 ± 1,1
	MX04	5,9 ± 0,7	4,7 ± 1,1	3,6 ± 1,3	4,5 ± 0,8	4,3 ± 1,1	3,2 ± 1,1	5,4 ± 0,9
	MX05	5,0 ± 1,3	4,9 ± 1,3	3,6 ± 1,1	3,4 ± 0,6	4,1 ± 0,9	2,8 ± 1,0	4,5 ± 0,8
	MX08	4,5 ± 1,2	3,6 ± 1,0	2,9 ± 1,1	4,5 ± 1,3	4,4 ± 1,1	4,4 ± 1,2	4,1 ± 0,9
	MX11	4,0 ± 1,2	2,6 ± 0,9	2,3 ± 1,2	4,2 ± 1,0	3,1 ± 1,3	4,2 ± 1,2	4,0 ± 1,5
	MX13	2,9 ± 0,8	2,6 ± 1,3	2,0 ± 1,0	5,4 ± 1,1	3,9 ± 1,2	4,3 ± 0,6	2,8 ± 1,3
Pomerol	P96	3,6 ± 0,7	4,4 ± 1,4	3,3 ± 0,7	2,8 ± 1,1	3,4 ± 1,1	0,9 ± 0,3	3,6 ± 1,5
	P98	6,2 ± 0,8	4,7 ± 0,8	5,0 ± 0,9	5,0 ± 0,9	5,0 ± 1,3	1,9 ± 0,4	4,4 ± 1,4
	P01	4,6 ± 1,3	3,1 ± 1,0	2,2 ± 0,5	4,7 ± 0,9	4,8 ± 1,2	3,6 ± 1,1	4,2 ± 0,9
	P04	3,2 ± 1,0	4,0 ± 1,1	2,5 ± 0,6	4,7 ± 1,2	4,6 ± 1,4	3,7 ± 1,2	3,8 ± 1,2
	P07	5,2 ± 1,4	2,9 ± 0,8	2,7 ± 0,9	4,9 ± 1,2	4,3 ± 1,2	3,3 ± 0,7	4,5 ± 1,1
	P10	4,6 ± 1,2	4,0 ± 0,9	3,4 ± 1,2	4,3 ± 1,2	4,1 ± 1,3	3,9 ± 1,3	3,4 ± 1,3
	P12	2,2 ± 0,6	2,9 ± 0,6	1,6 ± 0,9	4,1 ± 1,4	3,0 ± 0,8	4,9 ± 1,2	2,7 ± 1,3

Appellation	Code	Typicité (moyenne $\pm$ écartype)	Intensité des descripteurs aromatiques étudiés (moyenne $\pm$ écartype)					
			Sous-bois	Truffe	Grillé	Empyreumatique	Fruits frais rouges et noirs	Menthe
Saint-Emilion	SEM95	3,2 $\pm$ 1,7	3,2 $\pm$ 1,5	2,4 $\pm$ 1,7	3,6 $\pm$ 1,4	3,5 $\pm$ 1,8	2,4 $\pm$ 0,9	3,5 $\pm$ 1,5
	SEM96	3,9 $\pm$ 1,3	3,9 $\pm$ 1,4	2,0 $\pm$ 1,0	3,7 $\pm$ 1,2	3,5 $\pm$ 1,2	3,4 $\pm$ 1,4	4,5 $\pm$ 1,5
	SEM98	5,9 $\pm$ 1,5	4,7 $\pm$ 0,9	4,8 $\pm$ 1,1	5,5 $\pm$ 1,0	4,4 $\pm$ 1,3	3,3 $\pm$ 1,5	4,2 $\pm$ 1,3
	SEM01	5,0 $\pm$ 1,5	4,1 $\pm$ 1,1	2,1 $\pm$ 1,1	4,3 $\pm$ 1,2	4,5 $\pm$ 1,3	2,6 $\pm$ 1,2	2,5 $\pm$ 0,8
	SEM03	3,7 $\pm$ 1,1	3,5 $\pm$ 1,1	3,1 $\pm$ 1,2	3,0 $\pm$ 1,0	3,7 $\pm$ 1,3	3,4 $\pm$ 1,2	3,0 $\pm$ 1,4
	SEM05	3,7 $\pm$ 0,9	3,9 $\pm$ 1,3	2,5 $\pm$ 1,1	4,0 $\pm$ 1,2	4,0 $\pm$ 1,4	2,2 $\pm$ 0,9	2,4 $\pm$ 1,0
	SEM08	3,3 $\pm$ 1,3	2,7 $\pm$ 1,1	2,3 $\pm$ 0,9	5,4 $\pm$ 1,7	2,9 $\pm$ 1,3	4,7 $\pm$ 1,4	3,3 $\pm$ 1,1
	SEM12	2,0 $\pm$ 0,8	1,1 $\pm$ 0,8	1,0 $\pm$ 0,8	5,6 $\pm$ 2,0	4,1 $\pm$ 2,1	6,0 $\pm$ 1,4	3,4 $\pm$ 1,0



---

## ARTICLES SCIENTIFIQUES

---



# A sensory study of the ageing bouquet of red Bordeaux wines: A three-step approach for exploring a complex olfactory concept



Magali Picard <sup>a,b,\*</sup>, Sophie Tempere <sup>a,b</sup>, Gilles de Revel <sup>a,b</sup>, Stéphanie Marchand <sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Univ. Bordeaux, ISVV, EA 4577, Œnologie, F-33140 Villenave d'Ornon, France

<sup>b</sup> INRA, ISVV, USC 1366 Œnologie, F-33140 Villenave d'Ornon, France

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 15 October 2014

Received in revised form 26 December 2014

Accepted 14 January 2015

Available online 30 January 2015

### Keywords:

Wine ageing bouquet

Red Bordeaux wines

Sensory concept

Wine professionals

Free word association

Citation-frequency based method

## ABSTRACT

The ageing bouquet, which defines the overall quality of fine wines, counts among the most fascinating but least known phenomena in oenology. Its complexity and subtlety are highly-valued attributes, together with the perfume and flavour of a fine wine.

The aim of this work was firstly to explore whether wine professionals shared a common representation of the ageing bouquet of red Bordeaux wines and then to move on how they perceive and translate its main sensory characteristics. In a first step, a large panel of wine professionals including winemakers, wine-science researchers, oenologists, wine consultants, and graduate students in oenology were invited to answer a questionnaire about their personal definition of the wine ageing bouquet concept. The lexical field generated through a free association task revealed that conceptualisation of the ageing bouquet involves a wide variety of quality dimensions, where intrinsic attributes, such as sensory clues, complexity, balance, and positive ageing evolution, play an important role. Importantly, this step showed the occurrence of a confusion of the ageing bouquet with a reductive fault of wine among the panel and emphasised the need for a careful selection of assessors before moving on to the next wine tasting steps.

In a second step, 30 red Bordeaux wines were assessed by 13 wine professionals from the Bordeaux area who were selected among the best skilled ones thanks to the initial step of our study. They were initially required to score to which extend each tasted wine represented a qualitative ageing bouquet. Then, they were invited to freely express their individual sensory descriptions for those with the highest scores. A profile of aromatic attributes of the ageing bouquet typicality of these wines was then compiled on the basis of the frequency citation method. Although all wine professionals were not consensual in their assessment of the typicality of individual wines during tasting, they were able to express a collective representation of the main odour characteristics of a wine's ageing bouquet. Their olfactory representations tended to highlight a pool of seven main aromatic notes: undergrowth, truffle, toasted, spicy, liquorice, mint, and fresh red- and black-berry fruits. As a third step, a validation of these seven more frequently elicited aromatic descriptors was addressed through a profiling of their sensory intensity by the panel. Three out seven (undergrowth, truffle, and spicy notes) were turned out significant for wines discrimination among the assessors. Overall, this study provides new insights into the ageing bouquet concept in red Bordeaux wines and offers an interesting framework for carrying out subsequent conventional quantitative sensory analysis as well as initiating qualitative and quantitative chemical work.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

The wine ageing bouquet is one of the most fascinating but least known phenomena in oenology. It denotes a set of aromas, which, together, form a perceptive equilibrium of all olfactory sensations, where individual perceptions do not clearly dominate, analogous to a complex perfume (Peynaud & Blouin, 2006).

\* Corresponding author at: Univ. Bordeaux, ISVV, EA 4577, Œnologie, F-33140 Villenave d'Ornon, France. Tel.: +33 557575835.

E-mail address: [magalipicard@hotmail.com](mailto:magalipicard@hotmail.com) (M. Picard).

Its development depends on the outcome of a complex transformation process in wine during bottle storage. This includes the loss of fermentative aromas, a variable attenuation of fresh fruity notes (Jackson, 2009), retention of varietal aromas, and an evolution towards more complex and subtle aromas, resulting in a homogeneous, harmonious flavour.

The tendency of wine to improve with age is one of its most intriguing properties. During ageing, in addition to changes in colour and structure, the new components of the ageing bouquet develop from primary and secondary aromas or metabolites, under the influence of outside parameters, including ageing in oak barrels

and oxygen levels during bottle storage (Styger, Prior, & Bauer, 2011; Robinson et al., 2014; Villamor & Ross, 2013). The formation of the wine ageing bouquet is clearly distinguished from defective ageing, usually associated with premature oxidation, which has a negative impact on wine quality. In red wines, this untypical ageing results in off-flavours reminiscent of prunes or figs (Pons, Lavigne, Frérot, Darriet, & Dubourdieu, 2008).

The wine ageing bouquet is often associated with a prestigious image, linked to tradition and refined winemaking. A wine possessing an ageing bouquet is described as a fine wine (Cooper, 2008) or a “*vin de garde*” – a wine with ageing potential (Langlois, Dacremont, Peyron, Valentin, & Dubois, 2011). Conceptually, an ageing bouquet in wine is considered a positive quality attribute. However, quality is easier to experience than to describe. This is particularly true of wine quality, which is hard to define, as noted by Amerine and Roessler (1983) and, more recently, by Hopfer and Heymann (2014). Charters and Pettigrew (2007) reported some indicators of wine quality, such as balance, length, flavour intensity, and varietal purity. As defined by Jackson (2009), wine quality is “the property of wine showing marked aromatic and flavour complexity, subtlety, harmony and development associated with a distinct aroma and aged bouquet”. Furthermore, it has already been shown that sensitivity and acuteness, referring respectively to the balance, aromatic complexity, and intensity of the ageing bouquet, contribute to defining the quality of red wines (Verdù Jover, Lloréns Montes, & Fuentes, 2004). It was recently reported that, for both wine professionals and consumers, the concept of complexity as a wine attribute or characteristic is overwhelmingly viewed as positive (Parr, Mouret, Blackmore, Pelquest-Hunt, & Urdapilleta, 2011). In this way, the ageing bouquet clearly counts among the criteria for defining wine quality.

However, wine ageing bouquet is difficult to define. With the exception of the ageing bouquet of Riesling wines, which has received some attention, especially its chemical composition (Rapp, 1998; Simpson, 1979), the sensory definition of this olfactory concept is poorly documented. Moreover, characterising the ageing bouquet involved assessing different aromatic wine profiles, each dependent on several oenological parameters (soil, varietal origin, climate, and winemaking practices), rather than a unique olfactory concept, with aromatic characteristics that apply, irrespective of the type of wine.

The complexity of the ageing bouquet concept definition combined with the current lack of established sensory data raised the question of the best methodology for characterising it from a sensory description standpoint.

In that context, it was obviously important to select a suitable panel for mapping it out. Discrepancies have often been reported between experts and novices in their evaluation of complex wine concepts. For instance, Parr et al. (2011) reported that the concept of wine ageing capacity was not easily accessible to non-expert wine consumers, due to their insufficient domain-specific knowledge. It is also recognised that wine experts generally demonstrate enhanced verbal efficiency and accuracy when describing complex wine concepts (Urdapilleta, Parr, Dacremont, & Green, 2011). The ageing bouquet clearly belongs to this category of concepts where theoretical knowledge allied with experimental memory of wine tasting are as prerequisites for consistently identifying its perceptual cues.

In the wine field, several categories of wine experts have been associated with sensory characterisations and reports most frequently cite trained panellists and wine professionals (Ballester, Abdi, Langlois, Peyron, & Valentin, 2009; Cadot, Caillé, Samson, Barbeau, & Cheynier, 2010; Campo, Ballester, Langlois, Dacremont, & Valentin, 2010; Gawel, 1997; Langlois et al., 2011; Lawrence et al., 2013; Perrin & Pagès, 2009). Trained panellists are explicitly trained to describe the sensory characteristics of

wines using sensory attributes in a consistent and repeatable way. During sensory training, they acquire lexical skills and descriptive abilities but little knowledge of wine (Langlois et al., 2011). On the other hand, wine professionals have considerable knowledge and experience in wine evaluation which involves explicit verbalization and communication on sensory characteristics of wine. Their judgments are taken as references and, most of the time, they are not formally trained (Perrin & Pagès, 2009) as usually done in quantitative descriptive analysis (Hopfer & Heymann, 2014; Lawless & Heymann, 1998; Stone, Sidel, Oliviers, Wooslet, & Singleton, 1974). However, thanks to their high level of expertise, they are capable of producing consistent wine characterisations, scoring either a free or a predefined list of sensory attributes (Perrin et al., 2007). Moreover, wine professionals have already been shown to have a superior ability in discriminating among wines and recognising the specific features of typicality concepts (Zamora & Guirao, 2004).

The aims of this study were to explore whether it was possible to define a shared olfactory concept of the ageing bouquet of red Bordeaux wines. Because no olfactory characteristics of this concept has not yet been clearly identified, a panel of wine professionals rather than trained judges was chosen in order to describe its main sensory characteristics. This work was focused on the Bordeaux area, as this French region is well-known for the ageing potential of its wines.

The experimental design combined several statistically-supported methodological approaches and consisted of three main-steps: (i) the identification of the mental representation of a large panel of experienced wine professionals, by generating a lexical field during a free association task; (ii) generating an aromatic profile expressed by a selected panel of skilled professionals based on their freely expressed aromatic description of the tasted wines and analysis by a citation-frequency based method; (iii) the reproducibility of the typicality assessment and the confirmation of several key aromatic descriptors perceived as the most representative of the typical ageing bouquet among the assessors, through a sensory intensity profiling.

The usefulness and limitations of this methodology as a first mapping tool for analysing the sensory complexity of the wine ageing bouquet concept are also discussed.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Online consultation: free association task

#### 2.1.1. Experimental procedure

A total of 144 volunteers from the ISVV affiliates were contacted via email. They were considered as wine professionals, according to the criteria proposed by Parr, White, and Heatherbell (2004), Ballester, Dacremont, Le Fur, and Etievant (2005). The expert panel included winemakers, wine-science researchers, oenologists, wine consultants, and graduated students in Viticulture and Oenology. All participants were native or fluent French-speakers.

Each participant completed an anonymous form, listing the main criteria (age, profession, academic degree in wine tasting, years of experience, and wine consumption frequency) likely to impact their familiarity with the ageing bouquet of red Bordeaux wines.

Participants were then asked the following question: “What does “*reductive ageing bouquet*” mean to you in red Bordeaux wine?”. They were instructed to write down any thoughts or feelings that came spontaneously into their minds. No limit to the number of terms or expressions was imposed on the participants.

### 2.1.2. Data analysis

First, the French terms and expressions noted by participants were subjected to qualitative analysis, grouping synonyms and different inflected forms of words. Words or expressions with similar meanings were grouped together in the same semantic category (for example, “old wine” and “long bottle ageing” were grouped together). Clustering methodology was used to facilitate data interpretation (Lawrence et al., 2013; Sester, Dacremont, Deroy, & Valentin, 2013; Spinelli, Masi, Dinnella, Zoboli, & Monteleone, 2014; Tournier, Martin, Guichard, Issanchou, & Sulmont-Rossé, 2007). To deal with subtle differences in the same group, each category was divided into subcategories. The whole process was performed independently by 3 researchers, according to their own personal criteria. They then checked the consistency of their classifications. Finally, the definitive categories, subcategories, and labels were identified and translated into English.

## 2.2. Wine tasting 1: sensory expression of the typicality of wine ageing bouquet

### 2.2.1. Wines

Thirty commercial red wines were selected from different Bordeaux appellations. All wines were barrel-aged and came from various vintages between 1994 and 2005 inclusive, as presented in Table 1.

The wines were tasted as soon as the bottles were opened to verify the absence of olfactory defaults. None of the wines included in the tasting presented off flavours such as a premature ageing character or cork taint.

### 2.2.2. Wine professionals recruitment

A panel of 13 wine professionals was selected among the respondents of the cluster 3 in the previous questionnaire (3 women and 10 men, age range: 30–70). All panellists were French native speakers, consumed wine regularly, worked in the Bordeaux

**Table 1**

Characteristics of the 30 tasted wines (appellation, vintage and code for the wine tasting).

Appellation	Vintage	Code for tasting
Bordeaux	2004	B04
Listrac-Médoc	2001	LMC01
Margaux	1998	MX98
Margaux	2001	MX01
Margaux	2004	MX04
Médoc	1999	MC99
Médoc	2001	MC01
Pauillac	1994	PC94
Pauillac	1996	PC96
Pauillac	2001	PC01
Pessac-Léognan	2004	PL04
Pomerol	1995	P95
Pomerol	1998	P98-1
Pomerol	1998	P98-2
Pomerol	2001	P01
Pomerol	2004	P04
Saint-Emilion	1998	SEM98
Saint-Emilion	1999	SEM99
Saint-Emilion	2000	SEM00
Saint-Emilion	2002	SEM02
Saint-Emilion	2003	SEM03-1
Saint-Emilion	2003	SEM03-2
Saint-Estèphe	1997	SE97
Saint-Estèphe	1999	SE99
Saint Julien	1995	SJ95
Saint Julien	1997	SJ97-1
Saint Julien	1997	SJ97-2
Saint Julien	2001	SJ01-1
Saint Julien	2001	SJ01-2
Saint Julien	2005	SJ05

area, and had considerable experience in tasting Bordeaux wines. They were only informed about the context of the study but were not given prior common training.

### 2.2.3. Experimental procedure

The tasks proposed to the tasting panel were divided into two parts. The first part consisted of an assessment of the typicality of wine ageing bouquet, based on previous research into the Chardonnay wine concept (Ballester et al., 2005; Jaffré et al., 2011). The 30 wines were separated into five sets of six wines by vintage, to avoid any ageing effect. Wine tasters performed an ortho- and retronasal typicality evaluation task, according to their own concept of wine ageing bouquet. Wines (20 mL) were poured into clear INAO glasses with plastic covers, coded with three-digit random numbers, and served in a specific order for each taster. The order of presentation was randomised among the panellists. Wine samples were tasted at 18 °C in a dedicated room (ISO 8589: 2007). The instructions given were adapted from Ballester et al. (2005), as follows: “Imagine that you have to explain the ageing bouquet of red Bordeaux wines to someone. For each tasted wine, please answer the following question: do you think this wine is a good or a poor example for illustrating reductive wine ageing bouquet?”. Wine tasters answered on a 10 cm unstructured scale, ranging from “poor example” on the left to “good example” on the right (one scale per sample, one set of 6 wines per sheet). The score of each wine corresponded to “the typicality score”. At the end of each set, the wine tasters were invited to select a maximum of two wine samples as their best representative models for the ageing bouquet concept.

After a 15-min break, the second session consisted of generating a free vocabulary correlated with the perceived typicality of the wine ageing bouquet. Each wine professional described the aromas of the wines identified as the best models in the previous session. A maximum of five aromatic descriptors were permitted for each wine, based on free vocabulary generation, to test the hypothesis that wines with an ageing bouquet are characterised by specific aromatic notes.

### 2.2.4. Data analysis

**2.2.4.1. Typicality task.** The distance between the origin of the scale and the score-mark made by each panellist for each wine sample was measured and converted into a typicality score.

Data obtained were compiled in a wines  $\times$  judges matrix. Consensus among the panel was evaluated using Principal Component Analysis (PCA), based on the correlation matrix.

A Hierarchical Cluster Analysis (HCA), using the Ward method (dissimilarity criteria), was also applied to the wine typicality score. This methodology was used to group wine samples according to their representativeness of the concept. The degree of association between two samples was maximal if they belonged to the same group and otherwise minimal.

All statistical analyses were conducted using XLSTAT software (Addinsoft, Paris, France).

**2.2.4.2. Sensory definition.** Aromatic descriptors were studied in French, in the same way as the questionnaire data analysis. Words were translated into English for international publication. Synonyms were listed separately. A quantitative methodology, based on attribute citation frequency, was then applied.

A  $k$ -means classification was used to categorise all the aromatic descriptors elicited into several classes, according to the number of occurrences of each term and the number of wine professionals who cited it.

The following procedure combined two criteria for each term cited:

- (1) The frequency of occurrence (OF) was calculated for each term, using the formula  $OF = NO/N$  (NO = the number of occurrences of the term, all wines considered and N = the total number of aromatic terms).
- (2) The percentage of the panel who cited the term (PF) was calculated using the formula  $PF = NP/NT$  (NP = the number of wine professionals who cited the word and NT = the total number of wine professionals in the panel).

### 2.3. Wine tasting 2: validation of the aromatic descriptors

This second wine tasting took place 10 months after the first one. It was designed to (i) assess the reproducibility of the panel's perception of the wine ageing bouquet typicality and (ii) validate the key aromatic descriptors previously identified as the most discriminant for the typicality of the wine ageing bouquet.

#### 2.3.1. Wines

A subset of ten wines was chosen among those presented during the first wine tasting, according to their degree of inclusion in the wine ageing bouquet concept. Five wines were chosen among those considered the best representative models of the sensory concept and five from among those considered least representative. Vintages were between 1997 and 2005, inclusive. The choice of these two sets of five wines was also designed to maximise the diversity of wine appellations. None of the wines tasted presented a premature ageing character or cork taint.

#### 2.3.2. Wine professionals panel

To validate the reproducibility of perception of the concept, 11 wine professionals (4 women and 7 men, age range: 30–70) took part in the experiment. With the exception of 3 people, this panel was identical to the previous one. All wine professionals were informed of the study context.

#### 2.3.3. Experimental procedure

Wines (20 mL) were poured into clear INAO glasses with plastic covers and the tasting took place in individual booths, under the same conditions as the first tasting (ISO 8589: 2007). The sensory evaluation was conducted in two sessions without any break. The first one consisted of the same typicality task performed in the first wine tasting. The objective of repeating this task was to evaluate the panel's performance. The wine professionals answered the question: "Do you think this wine is a good or a poor example of reductive wine ageing bouquet?" on a 10 cm unstructured scale, ranging from "poor example" on the left to "good example" on the right. The score of each wine corresponded to its typicality.

The second session consisted of a sensory profiling task. The wine samples were presented in the same order as during the typicality task. Sensory profiles of the ten wines were evaluated for the intensity of the seven aromatic attributes assessed in the first tasting as most representative of an ageing bouquet: undergrowth, truffle, toasted, spicy, liquorice, mint, and fresh red- and blackberry fruit aromas. The wine professionals rated the intensity of these descriptors for each sample on a 10 cm unstructured scale, ranging from "not very intense" on the left to "very intense" on the right. The panellists were not given prior common training.

#### 2.3.4. Statistical analyses

Statistical data were analysed using R analysis of variance software (ANOVA, *post hoc* Duncan test): the homogeneity of variance was tested using Levene's test and the normality of residuals was tested using the Shapiro–Wilk test. Descriptors and typicality scores were mean-centred per wine professional and scaled to unit variance. The statistically significant level was 5% ( $p < 0.05$ ). If the

conditions of ANOVA were not met, the Mann–Whitney statistical non-parametric test was used ( $p < 0.05$ ).

## 3. Results

### 3.1. Step 1: verbalization and semantic categorisation

This first step was undertaken to investigate whether wine professionals differed in their understanding of the sensory characteristics of the ageing bouquet. A subsequent goal of this step was to select a panel of wine professionals with a reliable and confident knowledge of the ageing bouquet concept to assess its representativeness during the wine tasting step.

The 144 panellists were divided into three clusters according to their answers to the questionnaire (Table 2). Cluster 1 was composed of 15 participants who had no opinion about the sensory concept of wine ageing bouquet. They answered "nothing" to the question.

Cluster 2 was composed of 36 participants who associated the ageing bouquet concept with a wine fault. Among them, 41% identified "ageing bouquet" as reductive off-flavours. They generally used "rotten egg", "unopened", and "sulphur" descriptors. Otherwise, 32% of cluster 2 confused ageing bouquet with premature ageing. For example, "oxidation" and "prune" were the most frequent attributes. 27% of cluster 2 qualified ageing bouquet using negative terms: "faulty", "unbalanced", "defective", "tired", "over the hill", "unpleasant", "loss of quality", "past it".

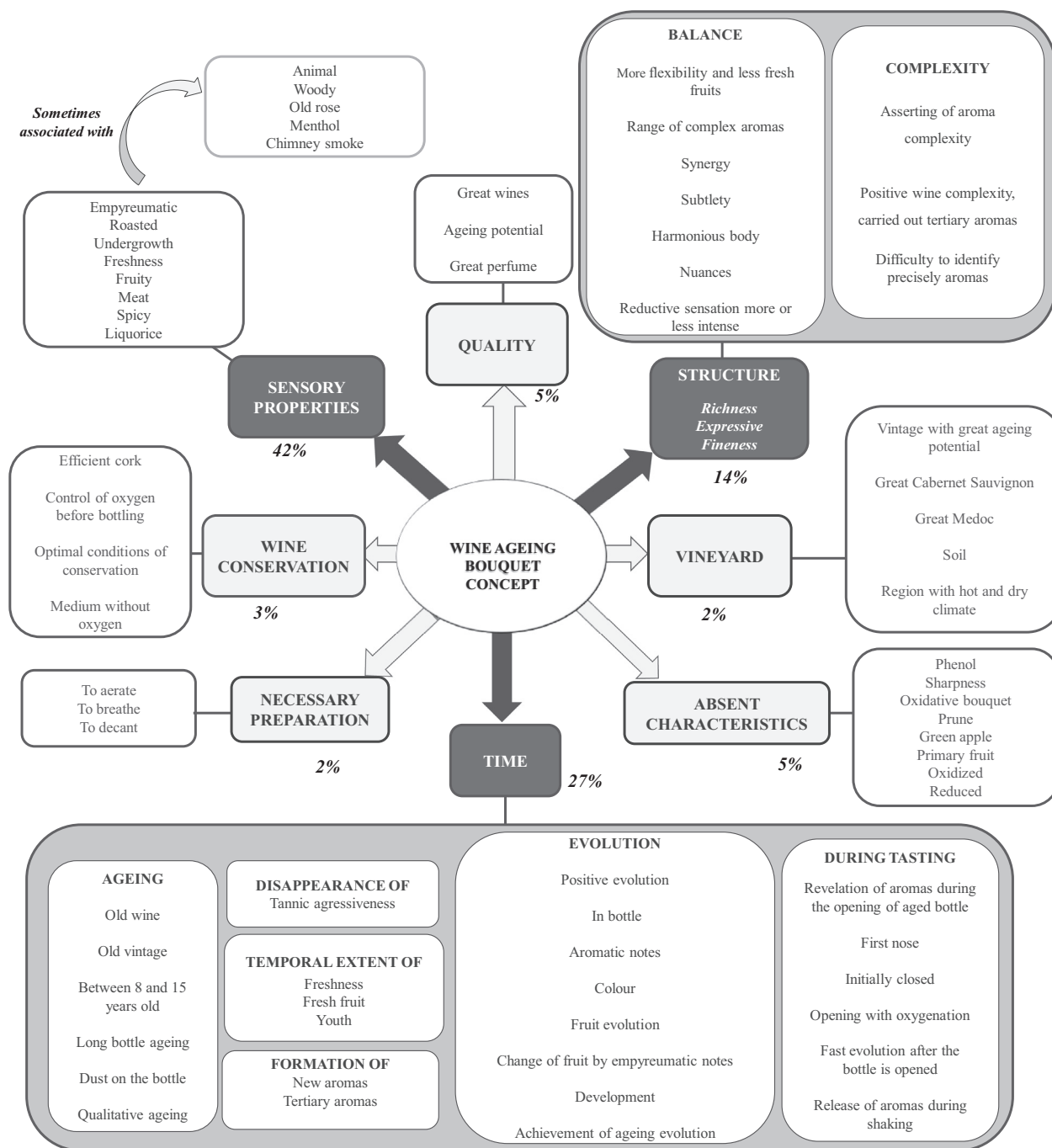
Finally, cluster 3 was composed of 93 participants. They cited 177 different words to define the concept of wine ageing bouquet, clustered into eight semantic categories: "Sensory properties", "Wine structure", "Time", "Quality", "Wine conservation", "Absent characteristics", "Necessary preparation" and "Vineyard". These categories and related attributes will be discussed later in more detail.

As displayed in Table 2, clusters 2 and 3 did not differ significantly in terms of age distribution, profession, academic degree

**Table 2**  
Socio-demographic characteristics of the three clusters of participants ( $n = 144$ ).

	Cluster 1 ( $n = 15$ ) (%)	Cluster 2 ( $n = 36$ ) (%)	Cluster 3 ( $n = 93$ ) (%)
Age (years)			
18–30	33	28	21
30–45	20	47	41
45–60	33	17	27
More than 60	13	8	11
Degree in wine tasting			
Yes	80	86	87
No	20	14	13
Working status			
Student	13	11	11
Winemaker	20	33	35
Journalist	None	None	2
Wine trader	13	19	10
Vinegrowing and winemaking consultant	13	17	20
Teacher and researcher	33	19	22
Working experience in oenology (years)			
Less than 10	40	42	31
10–20	20	42	35
20–30	13	8	15
More than 30	27	8	18
Wine consumption frequency			
Occasionally	20	3	1
Several times per month	13	25	10
Several times per week	53	42	53
Everyday	13	30	36





**Fig. 1.** Wine ageing bouquet mental representation of wine professionals (cluster 3;  $n = 93$ ) through the free association task. Percentage numbers correspond to the frequency quotation of each category.

in tasting, or frequency of wine consumption. The only significant difference concerned their working experience in the field of wine: compared to clusters 2, cluster 3 had a significantly higher proportion of participants with over 20 years' experience in oenology (33% vs 16% for cluster 2).

Considering only terms elicited by participants in cluster 3 and as previously mentioned, attributes were clustered into eight semantic classes. A graphic representation is shown in Fig. 1. The most frequently cited categories were "Sensory properties", "Time", and "Structure" (representing 42%, 27%, and 14% of total terms cited, respectively).

In the "Sensory properties" category, 57 aromatic terms were generated but 28 of them were only cited once, so they were not

included in the data analysis. The other 29 aromatic descriptors referred to the following characteristics: empyreumatic (smoked, hearth), roasted (roasting, coffee, mocha, chocolate), undergrowth (humus, truffle, moss, mushroom), freshness (eucalyptus), fruity (black- and red-berry fruit, dried fruit), meat, spicy, and liquorice. It is also noteworthy that some aroma attributes (woody, animal, menthol, old rose, chimney smoke) were attached to expressions like "can be associated with", "reminiscent of", or "sometimes". This suggests that these descriptors may contribute to the sensory definition of the ageing bouquet of red Bordeaux wines but are not systematically identified as key aromatic notes.

The "Time" and "Wine structure" categories were divided into six and two subcategories, respectively. Subcategories of the time

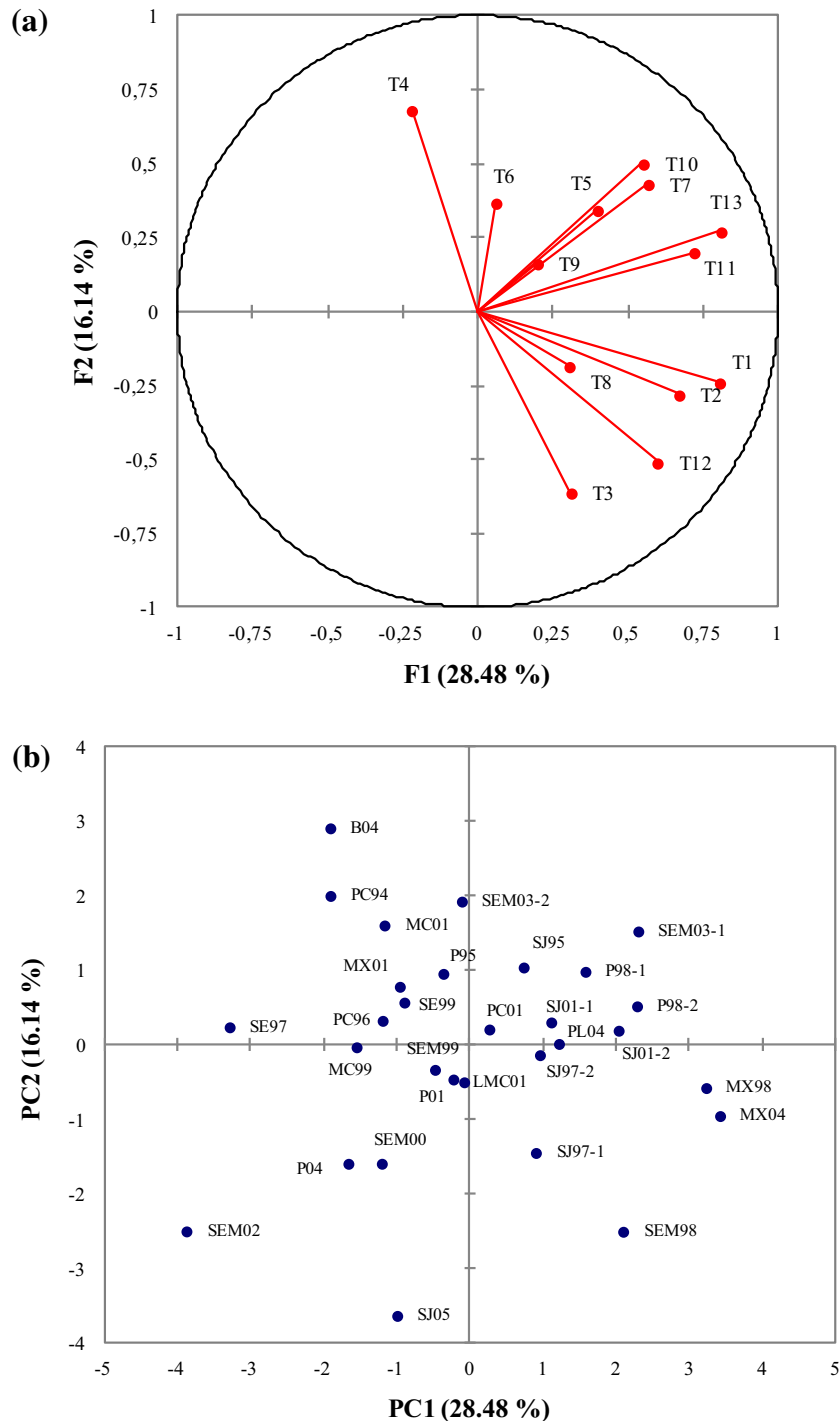


Fig. 2. Correlation circle of PCA (total variability: 44.62%) presenting the typicality assessment between wine experts (a) and the projection of wines (b).

dimension referred to the age of the wine, the disappearance, formation, and duration of some wine characteristics, wine changes during bottle ageing, and aroma evolution during tasting. Subclusters of “Wine structure” referred to balance and complexity.

Attributes such as “great”, “great perfume”, and “ageing potential” were included in the “Quality” category (5% of total terms cited).

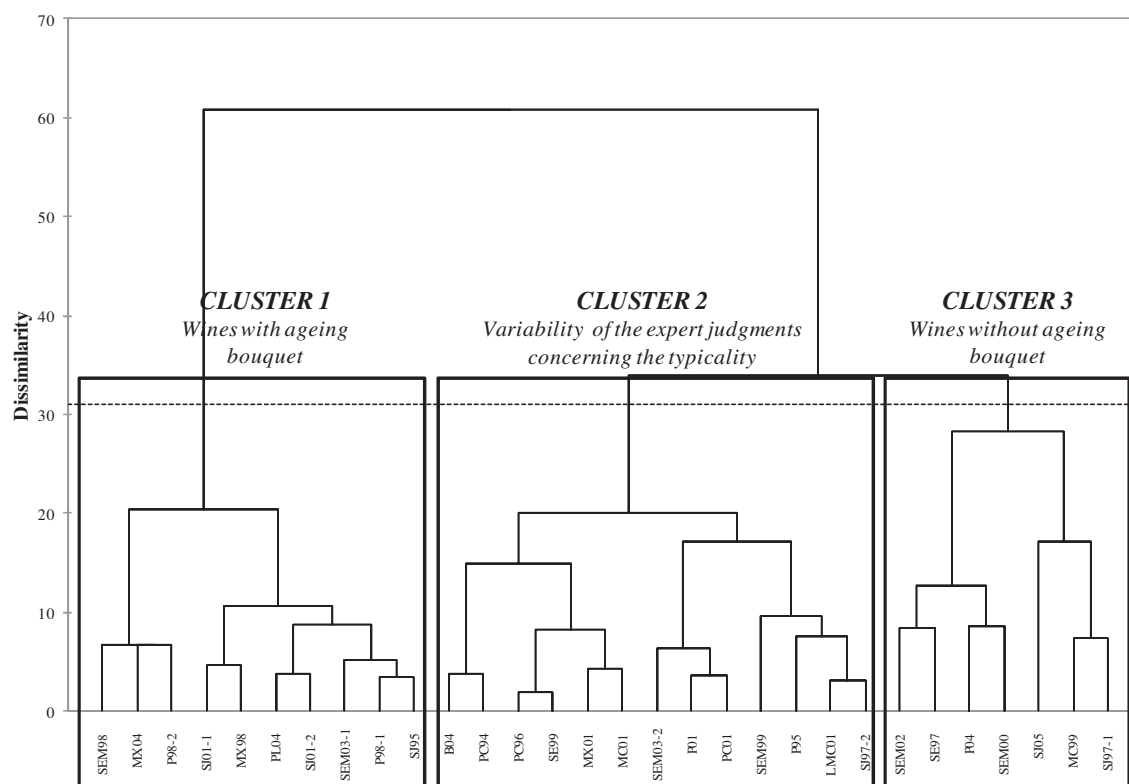
The “Absent characteristics” category (5% of terms cited) included all the aromatic terms considered to be in contradiction with the sensory definition of wine ageing bouquet. They mainly referred to “premoxy” ageing (prune, green apple, and

oxidation) or sensory characteristics of young wines (primary fruit notes).

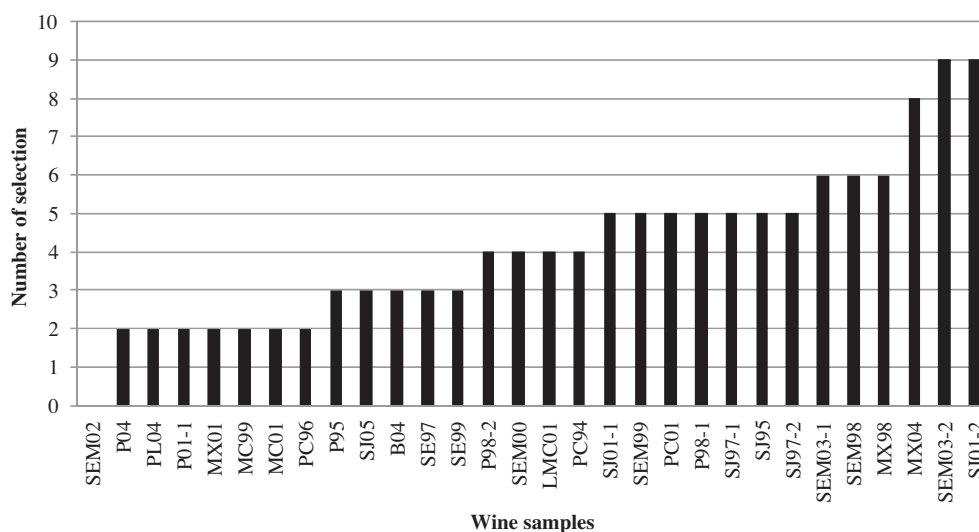
The “Wine conservation” category (3% of terms cited) referred to optimum bottle storage conditions for the development of wine ageing bouquet (for example, absence of oxygen).

The cluster “Necessary preparation” (2% of terms cited) included the essential steps to enable the ageing bouquet to be expressed after opening the bottle and during wine tasting (aerate, breathe, decant).

Finally, the “Vineyard” cluster (2% of terms cited) referred to all the terms correlated with specific grape varieties (Cabernet



**Fig. 3.** Hierarchical Cluster Analysis (HCA) of the 30 red Bordeaux wines reflecting the difference in the judgment about their typicality of the wine ageing bouquet concept.



**Fig. 4.** Distribution of the wine samples selected by experts ( $n = 13$ ) as their best representative models of the ageing bouquet concept for the sensory descriptive analysis step.

Sauvignon) and, by extension, all the climate and soil conditions required to grow grapes for wines intended to develop an ageing bouquet.

### 3.2. Sensory definition of the typicality of the wine ageing bouquet

This second step explore the degree of agreement on the typicality of the ageing bouquet of red Bordeaux wines among a skilled panel of wine professionals in order to propose descriptors for its aromatic translation.

#### 3.2.1. Consensus among wine professionals

Fig. 2a shows the loadings of the panellists on the first two principal components of the PCA performed on the typicality scores. The professionals' loadings on the first principal component (PC1) reflect their inter-individual consensus. Although the first principal component explained only 28.5% of total variance, 11 out of 13 wine professionals were loaded on the positive side of the first axis, highlighting the fact that they tended to rank the wines in a similar way, particularly the poor examples of the typicality of the ageing bouquet. This correlates with Fig. 2b, showing



**Table 3**

List of the 69 aromatic descriptors related to wine ageing bouquet generated from the sensory descriptive analysis of red Bordeaux wines ( $n = 30$ ) during the experts' ( $n = 13$ ) tasting step and their  $k$ -means classification into 5 main aromatic classes.

Aromatic class	Class 1	Class 2	Class 3	Class 4	Class 5
Descriptors	Undergrowth Truffle Fresh red- and black-berry fruit Spicy Liquorice Mint Toasted	Tobacco Woody Smoke Leather Cedar Coffee Soot Vanilla Jammy red- and black-berry fruit Animal Hearth Chocolate Caramel	Dried flowers Fresh flowers Graphite Game Meat Vegetal Dried fern Bread Cream Dried leaves Fruits in alcohol Tar Almond	Butter Cocoa Eucalyptus Dried fig Conifer Chalk Brioche Potatoes Sandalwood Custard Pepper Silex Dried herbs Iris Wax Cresol Somesthetic Metal	Cookie Mushroom Comté cheese Date Coriander Lactic Wet wood Lichen Liqueur Nutmeg Coconut Carnation Candied orange Gingerbread Fruit jelly Pastry Lavender Dried tomato

the projection of wines on the two first components. It shows that six wines were scored by the whole panel of professionals as poor models for assessing the ageing bouquet concept. Concerning the second principal component (PC2), which explained 16.2% of the total variance and considering only professionals loaded on the positive side of the first axis, two groups of wine professionals were identified (six tasters on the positive side and five on the negative side of PC2), highlighting some inter-individual diversity in the professionals' assessment of the best wine models of the ageing bouquet. No personal criteria (age, gender, preferences, or experience) explained this difference. This point and the relatively low proportion of total variance is examined in Section 4.

### 3.2.2. Typicality of wines

As shown in Fig. 3, resulting from the HCA, the wines tasted were clustered in three main groups, according to differences in assessment of typicality. Wine cluster 1 consisted of 10 wines with the highest average typicality scores (mean  $\pm$  SD:  $6.2 \pm 0.8$ ), considered the most representative models of the wine ageing bouquet concept. Wine cluster 3 consisted of 7 wines with the lowest average typicality scores (mean  $\pm$  SD:  $3.5 \pm 0.9$ ). Five of these wines (except SJ97-1) were previously identified by PCA among the least representative examples of wine ageing bouquet (Fig. 2b).

Finally, wine cluster 2 included 13 wines with no clearly-defined correlation with the ageing bouquet concept. They were considered intermediate, as the typicality assessment varied drastically among wine professionals.

### 3.2.3. Identification of the main aromatic descriptors

Twenty-nine wines were presented for sensory analysis and only one wine (namely SEM02) was never selected by the wine professionals in the typicality task. The number of wine professionals who selected each wine is shown in Fig. 4. Wine SEM02 had the lowest typicality score and was considered among the poorest models of wine ageing bouquet, as illustrated in Figs. 2b and 3. A total of 452 quotations were generated during the sensory analysis, featuring 108 different aromatic descriptors. Aromatic terms with very similar sensory references were grouped under a single term and a final list of 69 aromatic descriptors was generated. For example, "fresh fruits", "blackberry", "blackcurrant", "ripe cherry", "strawberry", and "wild strawberry" were labelled as "fresh red- and black-berry fruits". Similar methodology was applied to "jammy red- and black-berry fruits", "fresh flowers", "dried flowers", "tobacco", and "animal" terms.

As shown in Table 3, five aromatic groups were generated when the  $k$ -means classification was applied to the 69 aromatic descriptors. However, this classification was significant for classes 1–4 but there was no significant difference between classes 4 and 5.

Among the 69 aromatic terms elicited, 33 were considered the most relevant descriptors, corresponding to sensory classes 1–3. They were used by a minimum of 3 wine professionals (25% of the panel) and cited at least 4 times (OF = 5%) for all the wines described. Fig. 5 shows the frequency of occurrence of these 33 aromatic descriptors and the percentage of the panel who cited each term. It is also noteworthy that seven aromatic terms were particularly prevalent. They were cited by at least 50% of the panel (PF > 50%) and represented at least 25% of the total aromatic terms generated for the entire set of wines (OF > 25%). Undergrowth, fresh red- and black-berry fruit, liquorice, mint, truffle, spicy, and toasted were the descriptors most frequently associated with the sensory definition of the ageing bouquet of red Bordeaux wines.

### 3.3. Validation of the most elicited aromatic descriptors

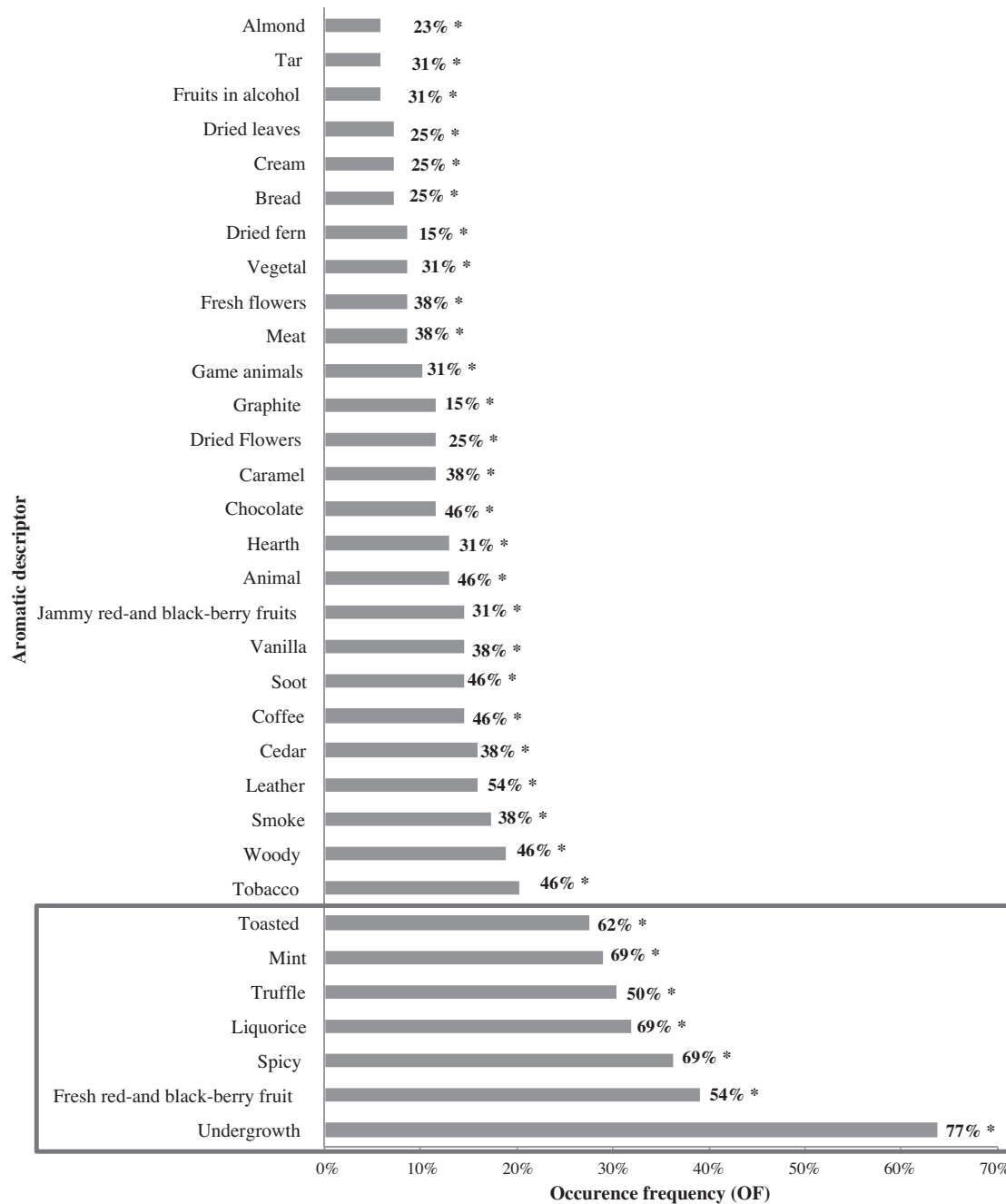
In order to validate the typicality assessment obtained during the first wine tasting, a non parametric test was applied to the typicality scores. The variable was the wine categories identified in the first wine tasting and the measure was the typicality score obtained during the second one. The repetition of the typicality task significantly validated the membership of the 10 selected wines in either the "poor" or "good" model clusters previously identified (test  $U$ ;  $p = 0.023$ ).

The aromatic intensities of the seven descriptors identified during wine tasting 1 as being specifically associated with the wine ageing bouquet were evaluated.

Results were analysed using the Mann–Whitney non-parametric test. The variable was the wine categories identified in the first wine tasting and the measure was the typicality score obtained during the second one. As illustrated in Fig. 6, the undergrowth (test  $U$ ;  $p = 0.007$ ), truffle (test  $U$ ;  $p = 0.001$ ), and spicy (test  $U$ ;  $p = 0.012$ ) descriptors discriminated significantly between wines with an ageing bouquet and the rest. Moreover, the highest intensity values for these three descriptors were given to red Bordeaux wines with an ageing bouquet and they thus had a significant impact on the typicality of the wine ageing bouquet.

## 4. Discussion

The first stage of our study aimed to find out whether or not conceptual ageing bouquet prototype was shared by a large panel



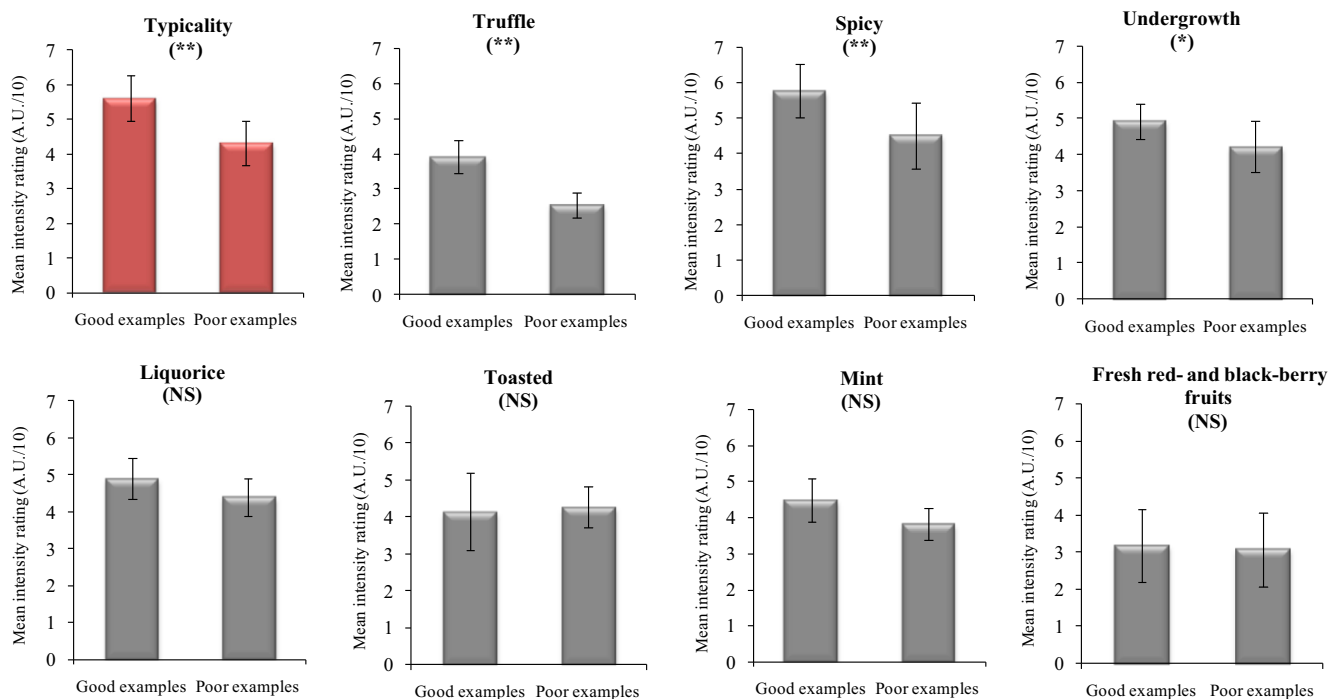
**Fig. 5.** Distribution of Occurrence Frequency (OF > 5%) and Percentage Frequency citation (PF, bold \*) of the 33 most-frequently elicited aromatic terms among the expert panel ( $n = 13$ ). The seven key aromatic terms (OF > 25% and PF > 50%) best characterised the sensory definition of the ageing bouquet of red Bordeaux wines is highlighted in the frame.

of wine professionals and to score their knowledge and understanding of this concept more precisely before moving on the wine tasting steps.

A free association task was used to evaluate the structure of this sensory concept. Free word association is one of the methods used to assess conceptual representations (Tournier et al., 2007). In this approach, participants are invited to relate whatever comes into their minds during the session and told not to censor their thoughts (Hough & Ferraris, 2010; Russell Bernard, 2005). It has gained popularity in the past decade in the sensory evaluation field, as a means of understanding consumers' perception of local and organic foods or beverages (Ares & Deliza, 2010; Narain, Paterson, & Reid, 2002; Sester et al., 2013; Son et al., 2014). It

has also been applied in oenology (Ginon, Ares, Issanchou, Esteves dos Santos Laboissière, & Deliza, 2014; Lawrence et al., 2013), particularly to study wine ageing potential (Langlois, Ballester, Campo, Dacremont, & Peyron, 2010) and complexity (Parr et al., 2011).

The results of the semantic category selection suggested that clusters 2 and 3 of the participants clearly had contrasting perceptions of the concept of ageing bouquet in red Bordeaux wines. Interestingly, this verbalization step revealed that a large part of cluster 2 (41%) confused wine ageing bouquet and a reduced aroma profile. This perception was probably triggered by two similar-sounding wine terms “reductive”, used at the end of the question, and “reduced”, which refers to a wine fault associated with an



**Fig. 6.** Mean ( $\pm$ confidence interval) intensity rating of the seven aromatic descriptors of the ageing bouquet concept, according to the typicality categorisation task, applied to a selected set of 10 red Bordeaux wines. (\*) and (\*\*): significant differences (Mann–Whitney test U;  $p < 0.05$  and  $p < 0.01$ ); NS: no significant difference.

unpleasant smell, evocative of burning rubber, cabbage, and rotten eggs. This misinterpretation emphasises the need for precise well-defined terminology when communicating about the sensory properties of wine.

This ambiguity was not found among the more experienced participants in cluster 3, who clearly differentiated between “reduced” and “reductive”, relating them to different aroma attributes. The confusion between ageing bouquet and a reductive fault in wine emphasised the need for a careful selection of assessors for the wine tasting steps. For cluster 3, representing the most part of the participants (65%), the mental representation of wine ageing bouquet was a higher-order concept with perceived subcomponents and dimensions, largely referring to wine quality. The richness of the vocabulary elicited reflected the greater wine expertise level of cluster 3 respondents. Their good theoretical knowledge and clear understanding of the concept constituted the best ability to identify its sensory reality.

In fact, wine expertise was apparently the most common, efficient strategy for characterising complex perceptual concepts relating to wine. For instance, some evidence has been reported that experts screen wines more analytically when assessing quality, compared with inexperienced consumers (D'Alessandro & Pecotich, 2013; Hopfer & Heymann, 2014). In addition, when verbal descriptions are involved, wine professionals are more efficient and demonstrate a superior ability to discriminate, recognise, and describe wines (Ballester et al., 2005; Chollet & Valentin, 2000; Hughson & Boakes, 2001; Langlois et al., 2011). In their assessment of wines, wine professionals also seem to be driven by their knowledge, identifying specific qualities or co-occurrences (Brochet & Durbourdieu, 2001). Moreover, the quality concepts of wine professionals are aligned, even if they come from different cultures or regions (Sáenz-Navajas, Campo, Sutan, Ballester, & Valentin, 2013). This may be at least partly explained by the fact that wine professionals base their judgments on oenological processes and viticultural variables that are similar in many regions. These shared mental representations among wine professionals have also been observed for various concepts, such as wine complexity (Parr

et al., 2011), variety (Ballester, Patris, Symoneaux, & Valentin, 2008), and type (Hughson & Boakes, 2002). On the contrary, consumers tend to base their judgments on their personal experience with wine, as reported by several authors (Parr et al., 2011; Sáenz-Navajas et al., 2013), yielding to personal and subjective mental representations (e.g., their own enjoyment and pleasure).

Analysis of the eight semantic classes elicited revealed that sensory attributes were among the most frequently-cited terms. In a recent study, Sáenz-Navajas et al. (2013) reported that the agreement between the general quality scores given to wines by French and Spanish wine professionals may be explained by their aromatic properties. This clearly suggests that wine aromas play a primary role in the evaluation of quality.

In the representation expressed by cluster 3, the complexity of the wine ageing bouquet was also distinctly perceived. The wine ageing bouquet was envisaged as a multi-component mixture of aromatic notes where the individual features are difficult to distinguish. It is noteworthy that most of the aromatic descriptors used by the panel were correlated with a positive image of the ageing bouquet. Some terms referred to the prestigious image of fine wines with ageing potential, positive evolution, and, finally, the expression of a great perfume (“Quality”, “Structure”, and “Time” categories), as well as the absence of off-odours (the “Absent characteristics” category). This confirms the idea that wine ageing bouquet is overwhelmingly synonymous with the absence of faults.

Many terms were related to harmonious balance and frequently associated with a complex and positive evolution of wine aroma (“Structure” and “Time” categories). Moreover, although the word “time” was not explicitly elicited, its importance was implicit with a focus of words and expressions in this semantic field. The intrinsic dimension is defined by the drinking experience and the physical characteristics of the wine, showing that the ageing bouquet concept was associated with a positive improvement of wine over time.

Although less-frequently elicited, some terms referred to vineyard fame (great Cabernet Sauvignon, great Medoc, vintage with great ageing potential).

Finally, some technical aspects of the winemaking process were also mentioned, specifically those dealing with the need for careful monitoring of oxygen during bottling and bottle ageing, as well as after opening the bottle. Interestingly, wine professionals cited oxygen exposure management as an important prerequisite for the development of an ageing bouquet, in agreement with a recent study (Ugliano, 2013).

Several authors consider that the overall quality perception of a wine may be divided into two dimensions: extrinsic and intrinsic factors (Charters & Pettigrew, 2007; Hopfer & Heymann, 2014; Parr et al., 2011; Verdù Jover et al., 2004). Extrinsic factors include brand name, price, grape growing and winemaking, and the absence of faults (drinkability of the wine). Although the ageing bouquet concept refers only to the organoleptic dimension of wine, this classification was also encountered via the mapping of the eight semantic classes described above. Hence, complexity, structural balance, and potential (referring to the “Structure” and “Time” categories, respectively) are intrinsic factors, whereas grapes, technical aspects of winemaking (oxygen control), quality, and absence of faults are in the extrinsic dimension (“Vineyard”, “Wine conservation” and “Absent characteristics” categories). However, in their study on the conceptualisation of wine complexity, Parr et al. (2011) reported that wine professionals gave more importance to extrinsic factors. We did not find this trend in our study, since conceptualisation of the wine ageing bouquet by the wine professional panel seemed to focus more on intrinsic attributes, such as sensory properties, as well as complexity, balance, and positive evolution of aromas over time.

The variability in the responses was not really surprising. Moreover, it was appreciated as an interesting point of this verbalization step. Like for other difficult concepts related to wine, we may expect large differences among wine professionals with contrasting wine experience, knowledge and perceptual abilities (Langlois et al., 2011). Moreover, in a recent study, Loison et al. (2015) elegantly demonstrated that on the scale of the wine professional community, the collective sensory image of a product space is not very divergent but also attested that cultural and oenological practices maintain genuine plurality within a given product space.

This verbalization step highlighted the fact that the wine ageing bouquet concept is not universally known among wine professionals and emphasised the lack of a clear sensory definition. Due to its obvious complexity, as well as the lack of consensus in descriptive data, the ageing bouquet concept actually appears as a “fuzzy” notion, expressed through a rich, polymorph vocabulary. Hence, we thought that the variability of the vocabulary elicited should be regarded as a first conceptual framework for depicting an ageing bouquet prototype with multiple facets (see Fig. 1). This type of verbalization in multiple semantic categories has been reported for other products and mental representation concepts (Parr et al., 2011; Sester et al., 2013).

Besides, irrespective of the resultant “conceptual” variability in the lexicon expressed, the first step was essential to select carefully the panel of wine professionals with a good understanding of the definition of the ageing bouquet prior to starting the wine tasting step. This required a combination of both types of expertise, i.e., theoretical knowledge and an experiential memory of wine tasting. The panel of wine professionals for the wine tastings was thus selected from the cluster 3. Indeed, members of this cluster had expressed a qualitative definition of the ageing bouquet correlated with a wine quality and, in this way, were demonstrating a strong ability to identify its sensory reality. Hence, the first step in our study acted not only as a verbalization step but also provided guidance in selecting the most skilled assessors for the tasting stages.

The second purpose of this work was to propose aromatic descriptors correlated with the typicality of the ageing bouquet of red Bordeaux wines on the basis of two wine tastings.

In that context, this second stage was designed to explore the existence of an agreement in perceptual judgments of the typicality of the ageing bouquet among the selected panel of wine professionals and to translate its typicality into aromatic descriptors.

The first tasting, with a set of 30 red Bordeaux wines, between 8 and 14 years old, revealed that, although wine professionals had a collective representation of wine ageing bouquet categories (good vs poor examples), this representation was not binary. Indeed, results revealed that wine professionals shared a common perception of non-typicality of the ageing bouquet, as they agreed on the classification of poor models. However, as previously reported in studies on the Chardonnay wine olfactory concept (Ballester et al., 2005; Jaffré et al., 2011), no strict categorisation of good vs poor examples of the wine ageing bouquet was clearly identified. In fact, typicality scores formed a gradient from poor to good. This continuum was independent of vintage (in the range considered) and geographical origin, within the Bordeaux area. In their analysis of the Chardonnay typicality concept, Ballester et al. (2008) tentatively explained this result by suggesting that wine expertise may be more cognitive than perceptual.

Besides the typicality assessment, the wine professionals were invited to freely express their typicality judgments into sensory notes in free comments, using a set of five sensory characteristics.

The free comments method was chosen as it offers several advantages over conventional profiling using a pre-established list of attributes scored by a trained panel: it did not require any specific training, likely to be incompatible with the wine professionals' availability; it left room for spontaneity and enriched the semantic information provided, since the answers were not restricted to a list of predefined terms thus avoiding the risks of missing important descriptors (Lawrence et al., 2013; Sester et al., 2013). It was, therefore, particularly well-adapted to studying complex concepts (Ares, Giménez, & Gámbaro, 2010). In addition, classic descriptive analysis relies on a restricted number of available attributes, which might have forced the assessor's scores for some attributes. For all these reasons, it was not considered a suitable approach in this context, as previously reported (Campo et al., 2010; Lawrence et al., 2013).

However, drawing robust conclusions from a technique that analyses data using a free comments method is not particularly easy, as reported in several studies (Brochet & Durbourdieu, 2001; Lawrence et al., 2013; Sauvageot, Urdapilleta, & Peyron, 2006). Nevertheless, some authors demonstrated that it is possible to deduce an interpretable product space from free-text comments provided by a limited number of judges, when judges are experts and the descriptions are collected in the context of alternative methods to conventional profiling (Perrin & Pagès, 2009).

Citation frequency-based techniques have been suggested by several authors as a possible alternative method to classic intensity-based descriptive analysis techniques for characterising wine aromas (Campo, Do, Ferreira, & Valentin, 2008; Le Fur, Mercurio, Moio, Blanquet, & Meunier, 2003). This technique discriminates between wines with or without a particular sensory characteristic, producing a detailed description of complex aroma concepts in wine (Campo et al., 2010). It may be used to assess a wide range of terms thus, helping improving the characterisation of complex odour mixtures. In this context, combining these two methodologies seemed as a relevant strategy for an initial access to the specific, salient sensory characteristics of a wine with an ageing bouquet.

A global aromatic picture of the ageing bouquet concept emerged from the frequency-citation analysis, depicting a broad palette of nuances and providing a rich aromatic description based on 33 more elicited sensory attributes. It was also highlighted that this aromatic vocabulary generated by this professional panel was in agreement with sensory attributes given by the cluster 3 during

the first step, suggesting that the chosen panel was well suited for the tasting stages.

The study of the semantic field revealed that the sensory definition of the ageing bouquet of red Bordeaux wines was structured around a “sensory core”, defined by the seven most representative aromatic descriptors. This core was also modulated in the wine professionals’ collective representation by the relevance of empyreumatic aromas (soot, smoke, and hearth), also previously reported in some aged wines, such as Sherry and Champagne (Tominaga, Guimberteau, & Dubourdieu, 2003; Zea, Moyano, Ruiz, & Medina, 2010), as well as animal notes (cooked meat, and game). It is interesting to draw a parallel between the aromatic classes of descriptors elicited in this study and those previously reported by Langlois et al. (2010) for red wines with ageing potential, which highlighted the importance of burnt (caramel, coffee, and chocolate) and woody influence (oaky and vanilla). It is not surprising that the descriptors elicited by the ageing bouquet concept overlap with those used for wines with ageing potential, since, in both cases, these red wines are matured in oak (Jackson, 2009), which is known to add complementary oaky, vanilla, spicy, and smoky flavours.

It is noteworthy that the sensory descriptors identified during the wine tasting were closely-related to those cited by the panel in the questionnaire, with a significant overlap of “expected” vs “identified” aromatic notes. It may thus be concluded that the wine professionals’ mental representation of ageing bouquet and their “real-life” experience of it during tasting were well correlated.

It is very likely that each wine professional has an ideal mental image of the ageing bouquet concept, registered in memory, including both the salient aromatic features and the wine making processes needed to achieve this ideal.

However, it is interesting to recall that our panellists were not always consensual in their typicality assessment of individual wines during tasting. This indicated that there is probably no single representation of the wine ageing bouquet concept. Nevertheless, the wine professional panel was able to reproduce the same classification of two sets of five wines, perceived as either good or poor models of the ageing bouquet aroma, over a 10-month period. It was also possible to identify a consensus concerning the main sensory notes that constituted their own representation of the typicality concept. Overall, these results indicate that, beyond any ideal individual mental representation, common features of the aromatic signature of the ageing bouquet of red Bordeaux wines may be identified.

As previously mentioned, a list of seven main descriptors was identified: undergrowth, liquorice, mint, truffle, spicy, toasted, and fresh red- and black-berry fruits. These attributes were unquestionably more frequently elicited (OF > 25% and PF > 50%) and consequently, shared by the majority of the wine professional panel. These most frequently-cited aromatic attributes formed the framework for the third sensory definition step in this study. During this last step, the typicality assessment was confirmed, as was the pertinence of these seven aromatic descriptors in discriminating between wines with and without an ageing bouquet.

The aromatic intensity of these attributes was evaluated in the two sets of five wines previously selected as being the most- or least-representative of the concept. Significant differences in the intensity rating scores were found for undergrowth, truffle, and spicy notes, indicating that, in red Bordeaux wines with an ageing bouquet, the experts considered these three aromatic descriptors significantly discriminant.

However, even if these seven aromatic attributes were highlighted as being the most correlated with the ageing bouquet concept in red Bordeaux wines in the professionals’ mental representations, this “sensory core” was potentially modulated in their collective representation by the relevance of other aromatic

nuances. Indeed, even if these aromatic attributes were highlighted as the best correlated with the ageing bouquet concept, it is important to remember that its sensory definition is far more complex and subtle and is probably not limited to these seven aromas.

As previously reported (Lawless, 1999), odour judgments and ratings are somewhat more difficult to assess than visual, texture, or taste evaluations. This is particularly true in the case of complex mixtures such as wine, as most odorants are near their olfactory thresholds but contribute to the overall aromatic complexity. Hence, the ageing bouquet concept cannot be reduced simply to the presence or prevalence of any specific aromatic notes, but should be considered as a whole, especially as aromatic balance is of key importance for determining wine quality.

As a sensory profile of the ageing bouquet of red Bordeaux wines is gradually emerging, it will be interesting to continue the investigation to determine to what extent a conventional descriptive analysis may modify or improve these first results. One useful approach consists of replicating our sensory profiles of the seven most frequently elicited descriptors with a larger trained panel to obtain more robust results. A close collaboration among the panel assessors to ensure a single interpretation of each descriptor and the use of standard terminology and a conventional descriptive analysis methodology including standard references should be considered.

## 5. Conclusion

The use of sensory evaluation is an essential holistic first step in defining an experimental framework to address the complexity of the wine ageing bouquet of red Bordeaux wines, which had previously received little attention.

The results of this study introduce new information to enhance our knowledge of the olfactory features involved in the ageing bouquet of red Bordeaux wines. A free word association approach revealed that its conceptualisation involved a wide variety of quality dimensions, where intrinsic attributes, such as sensory clues, complexity, balance, and positive ageing evolution play an important role in the wine professionals’ mental representations. It also highlighted the fact that this concept was not very well known, even among wine professionals which revealed the lack of a clear sensory definition. Consequently, it was necessary to select wine professionals with a good understanding of the ageing bouquet to ensure that no misunderstanding could affect its sensory characterisation.

Concerning the wine tasting stage, although the wine professionals did not always agree on their typicality assessment of individual wines, they expressed a collective representation of the main aroma characteristics of a wine with an ageing bouquet. This olfactory representation featured a balance of undergrowth, toasted, spicy, liquorice, mint, truffle, and fresh red- and black-berry fruits notes. Furthermore, they significantly rated undergrowth, truffle, and spicy as the three most-intensely perceived aromatic descriptors used to discriminate between wines with and without an ageing bouquet.

From a methodological point of view, the combination of free comments and frequency-based methodologies during wine tastings provided an effective sensory approach for profiling the complexity of the wine ageing bouquet concept.

Overall, this study provides new insights into the ageing bouquet concept in red Bordeaux wines and offers an interesting framework for carrying out subsequent conventional quantitative sensory analysis.

The outcomes of these sensory studies will support further research using qualitative and quantitative chemical data to identify aroma compounds that contribute to the perception of an ageing bouquet in wine, relating them to oenological parameters and practices (e.g., soil, grape variety, region of origin, and ageing time).



## Acknowledgments

This work received financial support from the Regional Council of Aquitaine, France AgriMer, and the Bordeaux Wine Council (CIVB).

The authors express their thanks to the Châteaux in the Bordeaux area who kindly provided wine samples and the wine professionals and panellists who participated in this work.

Finally, special thanks were also expressed to Dominique Valentin for her helpful advices in the elaboration of this paper.

## References

- Amerine, M. A., & Roessler, E. B. (1983). *Wines, their sensory evaluation* (2nd ed.). San Francisco, CA: Freeman.
- Ares, G., & Deliza, R. (2010). Studying the influence of package shape and colour on consumer expectations of milk desserts using word association and conjoint analysis. *Food Quality and Preference*, 21, 930–937.
- Ares, G., Giménez, A., & Gámbaro, A. (2010). Understanding consumers' perception of conventional and functional yogurts using word association and hard laddering. *Food Quality and Preference*, 19, 636–643.
- Ballester, J., Abdi, H., Langlois, J., Peyron, D., & Valentin, D. (2009). The odor of colors: Can wine experts and novices distinguish the odors of white, red, and rosé wines? *Chemosensory Perception*, 2, 203–213.
- Ballester, J., Dacremont, C., Le Fur, Y., & Etievant, P. (2005). The role of olfaction in the elaboration and use of the Chardonnay wine concept. *Food Quality and Preference*, 16, 351–359.
- Ballester, J., Patris, B., Symoneaux, R., & Valentin, D. (2008). Conceptual vs. perceptual wine spaces: Does expertise matter? *Food Quality and Preference*, 19(3), 267–276.
- Brochet, F., & Durbourdieu, D. (2001). Wine descriptive language supports cognitive specificity of chemical senses. *Brain and Language*, 77, 187–196.
- Cadot, Y., Caillé, S., Samson, A., Barbeau, G., & Cheynier, V. (2010). Sensory dimension of wine typicality related to a terroir by Quantitative Descriptive Analysis, just about right analysis and typicality assessment. *Analytica Chimica Acta*, 660, 53–62.
- Campo, E., Ballester, J., Langlois, J., Dacremont, C., & Valentin, D. (2010). Comparison of conventional descriptive analysis and a citation frequency-based descriptive method for odor profiling: An application to Burgundy Pinot noir wines. *Food Quality and Preference*, 21(1), 44–55.
- Campo, E., Do, B. V., Ferreira, V., & Valentin, D. (2008). Aroma properties of young Spanish monovarietal white wines: A study using sorting task, list of terms and frequency of citation. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 14(2), 104–115.
- Charters, S., & Pettigrew, S. (2007). The dimensions of wine quality. *Food Quality and Preference*, 18, 997–1007.
- Chollet, S., & Valentin, D. (2000). Le degré d'expertise a-t-il une influence sur la perception olfactive? Quelques éléments de réponse dans le domaine du vin. *L'Année Psychologique*, 100(1), 11–36.
- Cooper, M. (2008). *Wine atlas of New Zealand*. Auckland, NZ: Hachette Livre NZ Ltd.
- D'Alessandro, S., & Pecotich, A. (2013). Evaluation of wine by expert and novice consumers in the presence of variations in quality, brand and country of origin cues. *Food Quality and Preference*, 28(1), 287–303.
- Gawel, R. (1997). The use of language by trained and untrained experienced wine tasters. *Journal of Sensory Studies*, 12, 267–284.
- Ginon, E., Ares, G., Issanchou, S., Esteves dos Santos Laboissière, L. H., & Deliza, R. (2014). Identifying motives underlying wine purchase decisions: Results from an exploratory free listing task with Burgundy wine consumers. *Food Research International*, 62, 860–867.
- Hopfer, H., & Heymann, H. (2014). Judging wine quality: Do we need experts, consumers or trained panellists? *Food Quality and Preference*, 32, 221–233.
- Hough, G., & Ferraris, D. (2010). Free listing: A method to gain initial insight of a food category. *Food Quality and Preference*, 21(3), 295–301.
- Hughson, A. L., & Boakes, R. A. (2001). Perceptual and cognitive aspects of wine expertise. *Australian Journal of Psychology*, 53(2), 103–108.
- Hughson, A. L., & Boakes, R. A. (2002). The knowing nose: The role of knowledge in wine expertise. *Food Quality and Preference*, 13(7–8), 463–472.
- Jackson, R. S. (2009). *Wine tasting: A professional handbook* (2nd ed.). San Diego: Food Science and technology, International series.
- Jaffré, J., Valentin, D., Meunier, J.-M., Siliani, A., Bertuccioli, M., & Le Fur, Y. (2011). The Chardonnay wine olfactory concept revisited: A stable core of volatile compounds, and fuzzy boundaries. *Food Research International*, 44, 456–464.
- Langlois, J., Ballester, J., Campo, E., Dacremont, C., & Peyron, D. (2010). Combining olfactory and gustatory clues in the judgment of aging potential of red wine by wine professionals. *American Journal of Enology and Viticulture*, 61, 15–22.
- Langlois, J., Dacremont, C., Peyron, D., Valentin, D., & Dubois, D. (2011). Lexicon and types of discourse in wine expertise: The case of vin de garde. *Food Quality and Preference*, 22(6), 491–498.
- Lawless, H. T. (1999). Descriptive analysis of complex odors: Reality, model or illusion? *Food Quality and Preference*, 10, 325–332.
- Lawless, H. T., & Heymann, H. (1998). Descriptive analysis. In *Sensory evaluation of food: Principles and practices* (pp. 341–378). New York: C. Hall ed.
- Lawrence, G., Symoneaux, R., Maitre, I., Brossaud, F., Maestrosjuan, M., & Mehinagic, E. (2013). Using the free comments method for sensory characterisation of Cabernet Franc wines: Comparison with classical profiling in a professional context. *Food Quality and Preference*, 30, 145–155.
- Le Fur, Y., Mercurio, V., Moio, L., Blanquet, J., & Meunier, J. M. (2003). A new approach to examine the relationships between sensory and gas chromatography-olfactometry data using generalized procrustes analysis applied to six French Chardonnay wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(2), 443–452.
- Loison, A., Symoneaux, R., Deneulin, P., Thomas-Danguin, T., Fant, C., Guerin, L., & Le Fur, Y. (2015). Exemplarity measurement and estimation of the level of interjudge agreement for two categories of French red wines. *Food Quality and Preference*, 40, 240–251.
- Narain, C., Paterson, A., & Reid, E. (2002). Free choice and conventional profiling of commercial black filter coffees to explore consumer perceptions of character. *Food Quality and Preference*, 15, 31–41.
- Parr, W. V., Mouret, M., Blackmore, S., Pelquest-Hunt, T., & Urdapilleta, I. (2011). Representation of complexity in wine: Influence of expertise. *Food Quality and Preference*, 22(7), 647–660.
- Parr, W. V., White, K. G., & Heatherbell, D. A. (2004). Exploring the nature of wine expertise: What underlies wine experts' olfactory recognition memory advantage? *Food Quality and Preference*, 15(5), 411–420.
- Perrin, L., & Pagès, J. (2009). A methodology for the analysis of sensory typicality judgments. *Journal of Sensory Studies*, 24, 749–773.
- Perrin, L., Symoneaux, R., Maitre, I., Asselin, C., Jourjon, F., & Pages, J. (2007). Comparison of conventional profiling by a trained tasting panel and free profiling by wine professionals. *American Journal of Enology and Viticulture*, 58(4), 508–517.
- Peynaud, E., & Blouin, J. (2006). *Le goût du vin. Le grand livre de la dégustation* (4th ed.). Paris: Dunod.
- Pons, A., Lavigne, V., Frérot, E., Darriet, P., & Dubourdieu, D. (2008). Identification of volatile compounds responsible for prune aroma in prematurely aged red wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 5285–5290.
- Rapp, A. (1998). Volatile flavour of wine: Correlation between instrumental analysis and sensory perception. *Nahrung*, 42(6), 351–363.
- Robinson, A. L., Boss, P. K., Solomon, P. S., Trengove, R. D., Heymann, H., & Ebeler, S. E. (2014). Origins of grape and wine aroma. *American Journal of Enology and Viticulture*, 65(1), 1–42.
- Russell Bernard, H. (2005). Free listing. In H. Russell Bernard (Ed.), *Research methods in anthropology: Qualitative and quantitative approaches* (4th pp. 301–311). Lanham, MD: AltaMira Press.
- Sáenz-Navajas, M. P., Campo, E., Sutan, A., Ballester, J., & Valentin, D. (2013). Perception of wine quality according to extrinsic cues: The case of Burgundy wine consumers. *Food Quality and Preference*, 27, 44–53.
- Sauvageot, F., Urdapilleta, I., & Peyron, D. (2006). Within and between variations of tests elicited from nine wine experts. *Food Quality and Preference*, 17, 429–444.
- Sester, C., Dacremont, C., Deroy, O., & Valentin, D. (2013). Investigating consumers' representations of beers through a free association task: A comparison between packaging and blind conditions. *Food Quality and Preference*, 28, 475–483.
- Simpson, R. F. (1979). Aroma composition of bottle aged white wines. *Vitis*, 18, 148–154.
- Son, J.-S., Do, V. B., Kim, K.-O., Cho, M. S., Suwonsichon, T., & Valentin, D. (2014). Understanding the effect of culture on food representations using word associations: The case of “rice” and “good rice”. *Food Quality and Preference*, 31, 38–48.
- Spinelli, S., Masi, C., Dinnella, C., Zoboli, G. P., & Monteleone, E. (2014). How does it make you feel? A new approach to measuring emotions in food product experience. *Food Quality and Preference*, 37, 109–122.
- Stone, H., Sidel, J., Oliviers, S., Wooslet, A., & Singleton, R. C. (1974). Sensory evaluation by quantitative descriptive analysis. *Food Technology*, 24–28.
- Styger, G., Prior, B., & Bauer, F. F. (2011). Wine flavour and aroma. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 38, 1145–1159.
- Tominaga, T., Guimberteau, G., & Dubourdieu, D. (2003). Role of certain volatile thiols in the bouquet of aged champagnes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 1016–1020.
- Tournier, C., Martin, C., Guichard, E., Issanchou, S., & Sulmont-Rossé, C. (2007). Contribution to the understanding of consumers' creaminess concept: A sensory and a verbal approach. *International Dairy Journal*, 17, 555–564.
- Ugliano, M. (2013). Oxygen contribution to wine aroma evolution during bottle aging. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61, 6125–6136.
- Urdapilleta, I., Parr, W., Dacremont, C., & Green, J. (2011). Semantic and perceptive organisation of Sauvignon blanc wine characteristics: Influence of expertise. *Food Quality and Preference*, 22, 119–128.
- Verdú Jover, A. J., Lloréns Montes, F. J., & Fuentes, M. D. M. (2004). Measuring perceptions of quality in food products: The case of red wine. *Food Quality and Preference*, 15, 453–469.
- Villamor, R. R., & Ross, C. F. (2013). Wine matrix compounds affect perception of wine aromas. *Annual Review of Food Science and Technology*, 4, 1–20.
- Zamora, M. C., & Guirao, M. (2004). Performance comparison between trained assessors and wine experts using specific sensory attributes. *Journal of Sensory Studies*, 19, 530–545.
- Zea, L., Moyano, L., Ruiz, M. J., & Medina, M. (2010). Chromatography-olfactometry study of the aroma of fino sherry wines. *International Journal of Analytical Chemistry*, 10, 1–5.

# Involvement of Dimethyl Sulfide and Several Polyfunctional Thiols in the Aromatic Expression of the Aging Bouquet of Red Bordeaux Wines

Magali Picard,<sup>\*,†,‡</sup> Cécile Thibon,<sup>†,‡</sup> Pascaline Redon,<sup>†,‡</sup> Philippe Darriet,<sup>†,‡</sup> Gilles de Revel,<sup>†,‡</sup> and Stéphanie Marchand<sup>†,‡</sup>

<sup>†</sup>Univ. Bordeaux, ISVV, EA 4577 Œnologie, F-33140 Villenave d'Ornon, France

<sup>‡</sup>INRA, ISVV, USC 1366 Œnologie, F-33140 Villenave d'Ornon, France

## S Supporting Information

**ABSTRACT:** The development of an aromatic bouquet during fine wine aging depends on complex transformations occurring in a reductive atmosphere, favorable to the formation and preservation of sulfur odorants, such as dimethyl sulfide (DMS) and polyfunctional thiols. The aim of this study was to address their role in the occurrence, evolution, and perceived sensory nuances of the aging bouquet of red Bordeaux wines. These compounds were quantified in 24 wines and scored by a professional wine panel for the degree to which they reflected the aging bouquet olfactory concept. Partial least square (PLS) analysis, combining sensory and quantitative chemical data, predicted that DMS, 2-furanmethanethiol, and 3-sulfanylhhexanol concentrations correlated with the typicality score, discriminating highly-typical wines from less-typical ones. Several vintages from three vineyards were then subjected to sensory and chemical analysis to determine how aging bouquet typicality and the intensity of five key aromatic notes (undergrowth, truffle, fresh fruit, toasted, and empyreumatic) evolved during bottle storage in relation to these three sulfur odorants. PCA analysis emphasized their combined impact on aging bouquet typicality and their contribution to undergrowth, truffle, and empyreumatic attributes.

**KEYWORDS:** aging bouquet, red Bordeaux wines, dimethyl sulfide, polyfunctional thiols

## INTRODUCTION

The overall quality of fine aged wines is conditioned by the development of their aging bouquet, which is one of the most fascinating, but yet least well-known, phenomena in enology. It denotes a set of aromas, which combine to form a perceptive equilibrium of all olfactory sensations, with no clearly dominant elements, analogous to a complex perfume.<sup>1</sup> Its occurrence depends on the outcome of a complex transformation process that occurs specifically in wine during bottle storage. In addition to its intrinsic olfactory complexity and the fact that it is conveyed through a subtle balance of multiple and volatile molecules, the aging bouquet perceptual release at bottle opening is rapidly changing over time. This fleeting and evolving olfactory character makes it rather difficult to study either from a sensory or a chemical standpoint. Hence, with the exception of the aging bouquets of Riesling wines and Champagnes, which have received some attention,<sup>2–4</sup> the sensory and chemical definition of wine aging bouquet is still poorly documented.

To adequately address the role of volatile and odor-active compounds that confer desirable features on wine, further information is required regarding both their sensory and chemical properties. A combination of these two different types of data constitutes a powerful strategy capable of yielding large gains in knowledge.<sup>5,6</sup> In a previous work,<sup>7</sup> a holistic sensory approach was used to define an assessment methodology for scoring aging bouquet typicality in red Bordeaux wines and produce a related sensory definition. This study determined that the olfactory representation of this concept was structured

around a core group of aromatic notes, including undergrowth, truffle, fresh red- and black-berry fruit, and toasted character, which is also modulated by other empyreumatic, smoky nuances (soot, smoke, and hearth). This initial research provided an interesting starting point for further chemical studies. Indeed, improving knowledge about the link between the sensory perception of aging bouquet typicality of a wine and its chemical composition (e.g., volatile, odor-active compounds) is crucial to control and manage its onset, as well as its development during bottle aging and, thus, wine quality.

A targeted approach was adopted to start deciphering the chemical pattern associated with the sensory profile of wine aging bouquet. In that context, several candidate volatile odorants were identified, belonging to several chemical classes. Research initially focused on volatile sulfur odorants. There were two reasons for this choice. First, from a chemical point of view, it is known that the development of wine aging bouquet is closely dependent on the outcome of a complex transformation process occurring in the wine itself, mainly during bottle storage in a reductive atmosphere. These conditions, with low oxygen exposure, are favorable to the formation and accumulation of volatile sulfur compounds.<sup>8</sup> Second, from a sensory point of view, these molecules form a diverse group of

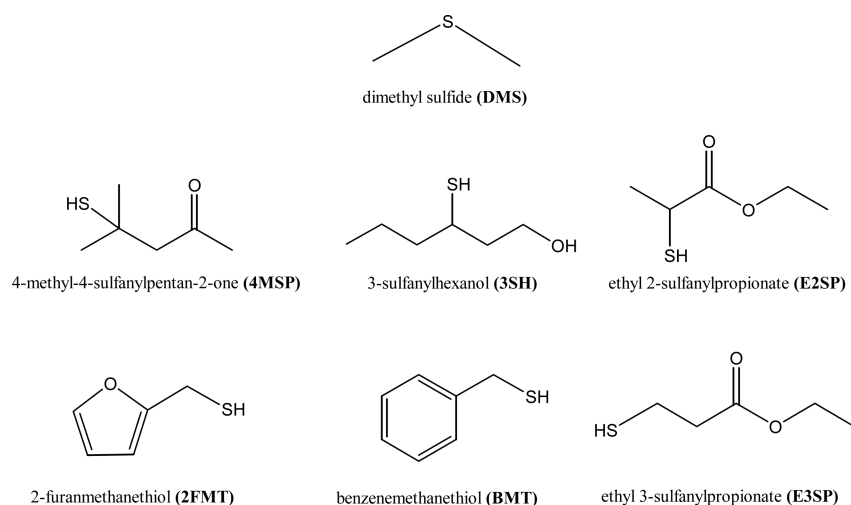
**Received:** May 24, 2015

**Revised:** September 7, 2015

**Accepted:** September 12, 2015

**Published:** September 12, 2015





**Figure 1.** Chemical structures of the volatile sulfur compounds analyzed.

highly odor-active compounds with multiple influences on wine aroma. Originally associated with off flavors, they are now recognized as important contributors to wine aroma, depending on their concentrations, aromatic properties, and synergist effects.<sup>5</sup>

Among these compounds, DMS constitutes an interesting case since its influence on wine aroma is perceived either positively or negatively, depending on the concentration and type of wine.<sup>9</sup> In red wines, its positive contribution to the aroma of Cabernet Sauvignon wines has been reported,<sup>10</sup> and it is also known to accentuate truffle and undergrowth sensory attributes in wines.<sup>9,11</sup> Polyfunctional thiols are a series of volatile sulfur odorants that have received a great deal of research attention over the past decade. The group includes 4-methyl-4-sulfanyl-pentan-2-one (4MSP) and 3-sulfanylhexanol (3SH), associated with the typical fruity nuances in varietal aroma,<sup>12–17</sup> and 2-methyl-3-furanthiol (2M3F), benzenemethanethiol (BMT), ethyl 2-sulfanylpropionate (E2SP), and ethyl 3-sulfanylpropionate (E3SP), responsible for empyreumatic notes acquired during aging.<sup>4,18–20</sup> A sulfur-based furan, 2-furanmethanethiol (2FMT), belongs to another group of pleasant-smelling thiols formed in wine during oak-barrel aging and contributes to the toasty, cooked meat, and roasted coffee characteristics of oak-matured wines.<sup>15,21,22</sup>

Although the involvement of these volatile sulfur compounds in the pleasant truffle, toasty, and smoky aromas of aged fine wines is known and their aromatic descriptors overlap with the main characteristics of the olfactory representation of the aging bouquet concept,<sup>7</sup> this is the first time that a study was aimed to closely examine the combined impact of these aroma compounds on the sensory perception of the aging bouquet of red Bordeaux wines. More precisely, this study was designed to answer the following questions: (i) Do these selected volatile odorant sulfur compounds play a specific role in the typicality of the aging bouquet of red Bordeaux wines? (ii) How are their concentrations related to the occurrence, evolution, and intensity of the sensory nuances perceived in the aging bouquet of Bordeaux red wines during bottle aging?

This work was based on an approach combining sensory and quantitative chemical data, supported by several statistical methodologies, including multivariate tools, such as partial least square (PLS) analysis<sup>23</sup> and principal component analysis (PCA),<sup>24</sup> for relating sensory and compositional data.

## MATERIALS AND METHODS

**Chemicals.** The chemical structures of the six volatile sulfur compounds are presented in Figure 1. Standard compounds were obtained from commercial sources as follows: DMS (>99%), thiophene (>99%), 2FMT (>98%), E3SP (>99%), BMT (>99%), 3SH (>98%), 6-sulfanylhexanol (6SH; 97%), L-cysteine (98%), sodium acetate trihydrate (99%), and *p*-hydroxymercurobenzoic acid (*p*-HMB; > 95%) were supplied by Sigma-Aldrich (Saint-Quentin-Fallavier, France). E2SP (>98%) was obtained from Lancaster (MA, USA), 4MSP (1%; v/v ethylene glycol) solution from Interchim (Montluçon, France), and 3-methoxymethylbutanethiol (3MMB; 97%) from Oxford Chemicals (Hartlepool, United Kingdom).

**Wines.** During the first stage of the study, 24 commercial red wines were studied. They were selected by a panel of wine professionals with the aim of covering a wide range of red Bordeaux wines appellations, vineyards, and vintages. Nine different Bordeaux appellations were retained, from 19 vineyards and various vintages, from 1994 to 2005 inclusive were retained (Table 1). All these wines were oak-barrel matured before bottling.

In the second stage, three sets of wines were studied, each covering a 17- to 19-year period in the same vineyard. They represented three different Bordeaux appellations: Margaux (MX series: 7 wines, 19-year period, and vintages from 1995 to 2013), Pomerol (P series: 7 wines, 17-year period, and vintages from 1996 to 2012), and Saint-Emilion (SEM series: 8 wines, 18-year period, and vintages from 1995 to 2012).

The wines were tasted by two professionals of the tasting panel as soon as the bottles were opened to ascertain the absence of olfactory defects. None of the wines included in the tasting presented off-flavors, such as premature aging character or cork taint. All of the wines were tasted by the panel within 30 min after opening and subjected to both sensory and chemical analyses.

**Sensory Analyses. Professional Wine-Tasting Panel.** A panel of 13 wine professionals was recruited (4 women and 9 men; age range, 30–70; mean age, 42 years). All of the panelists were French native speakers, consumed wine regularly, worked in the Bordeaux area, and had considerable experience in tasting Bordeaux wines. They were informed about the context of the study but not given prior common training.

**Experimental Design.** The sensory experiments were organized in three different tasting sessions. During the first session, the aging bouquet typicality of the 24 selected wines was assessed, using the previously validated methodology.<sup>7</sup>

To avoid any aging bias, the 24 wines were randomized and separated into four sets of six wines. The panelists performed an ortho- and retronasal typicality evaluation task, according to their own concept of the wine aging bouquet. Wines (20 mL) were poured into clear INAO glasses with plastic covers, coded with three-digit random



**Table 1. Characteristics of the 24 Wines Tasted (Appellation, Vintage, and Code)<sup>a</sup>**

appellation	vintage	code	aging bouquet typicality score/10 (mean value $\pm$ SD)
Listrac-Médoc	2001	LMC01	4.0 $\pm$ 0.6
Margaux	1998	<b>MX98</b>	6.5 $\pm$ 0.8
Margaux	2001	MX01	4.9 $\pm$ 1.2
Margaux	2004	<b>MX04</b>	7.2 $\pm$ 0.5
Médoc	2001	MC01	5.3 $\pm$ 1.3
Pauillac	1994	PC94	4.6 $\pm$ 0.7
Pauillac	1996	PC96	4.7 $\pm$ 1.4
Pauillac	2001	PC01	5.2 $\pm$ 1.2
Pessac-Léognan	2004	PL04	5.2 $\pm$ 1.4
Pomerol	1998	P98-1	6.7 $\pm$ 0.6
Pomerol	1998	<b>P98-2</b>	6.8 $\pm$ 0.7
Pomerol	2001	P01	3.9 $\pm$ 0.9
Pomerol	2004	<b>P04</b>	4.3 $\pm$ 1.1
Saint-Emilion	1998	<b>SEM98</b>	6.0 $\pm$ 0.5
Saint-Emilion	1999	SEM99	5.5 $\pm$ 1.1
Saint-Emilion	2000	<b>SEM00</b>	4.0 $\pm$ 0.3
Saint-Emilion	2002	<b>SEM02</b>	2.4 $\pm$ 0.4
Saint-Emilion	2003	SEM03-1	6.8 $\pm$ 1.0
Saint-Estèphe	1997	<b>SE97</b>	3.9 $\pm$ 0.5
Saint-Estèphe	1999	SE99	4.5 $\pm$ 1.1
Saint Julien	1995	SJ95	5.1 $\pm$ 1.1
Saint Julien	1997	SJ97	4.7 $\pm$ 0.9
Saint Julien	2001	<b>SJ01</b>	6.0 $\pm$ 0.5
Saint Julien	2005	<b>SJ05</b>	3.9 $\pm$ 0.2

<sup>a</sup>In bold are the 10 wines selected for sensory profiling on four aromatic descriptors of the wine aging bouquet.

numbers, and served in a different order to each taster. The presentation order was randomized among the panelists. Wine samples were tasted in a dedicated room at 18 °C (ISO 8589:2007). The instructions given were as follows: "Imagine that you have to explain the aging bouquet of red Bordeaux wines to someone. For each wine tasted, please answer the following question: do you think this wine is a good or a poor example of reductive aging bouquet?". Panelists answered on a 10 cm unstructured scale, ranging from "poor example" on the left to "good example" on the right (one scale per sample, one set of 6 wines per sheet). The distance between the left end and the score-mark made by each wine professional was measured and converted into a figure between 0 and 10, which corresponded to "the typicality score" (Table 1).

During the second tasting, a subset of 10 wines was chosen among the 24 wines evaluated in the first series, according to their degree of correspondence to the wine aging bouquet concept. Five wines were chosen among the group of highly typical wines and five from the less-typical group (Table 1 and Figure S1 in Supporting Information). The choice was designed to maximize the diversity of wine appellations.

In order to assess the reproducibility of the panel's perception, these 10 wines were subjected to the same typicality task as the larger group. After a 15 min break, each wine was subjected to sensory profiling to evaluate the intensity of the four aromatic descriptors previously identified as most representative of a typical aging bouquet: undergrowth, truffle, toasted, and fresh red- and black-berry fruit.<sup>7</sup> The panelists rated the intensity of these descriptors in each sample on a 10 cm unstructured scale, ranging from "not very intense" on the left to "very intense" on the right. The distance between the left end and the score-mark made by each wine professional was measured and converted into a figure between 0 and 10, indicating the sensory intensity of the corresponding aroma attribute. The panelists were not given prior common training.

The third tasting session involved three specific sets of wines, each from a single Bordeaux vineyard, comprising vintages from 1995 to 2013, inclusive. To avoid any vintage effect, these 22 wines were

poured into black INAO glasses with plastic covers, coded with three-digit random numbers. They were presented to the panelists in a randomized order. As in the two previous sessions, wine samples were tasted in a dedicated room at 18 °C (ISO 8589:2007). The typicality task and sensory profiling were conducted in the same way as that in the previous session, with the empyreumatic note reminiscent of the smoke added to the initial core group of four aromatic descriptors.

**Quantitative Chemical Analysis. DMS Analysis.** DMS was quantified by Solid Phase Micro Extraction coupled to Gas Chromatography–Mass Spectrometry (SPME-GC/MS), according to the method developed by Fedrizzi et al.,<sup>25</sup> but with slight modifications.

At the end of each tasting session, two 10 mL wine samples were taken from the bottles used for sensory assessment. Each 10 mL sample was added to a 20 mL headspace vial with 3 g of sodium chloride (final concentration 5 M) and 10  $\mu$ L of internal standard thiophene solution (3.9 mM in ethanol solution, 50%, v/v). Extractions were performed using carboxen-polydimethylsiloxane-divinylbenzene (CAR-PDMS-DVB, 50/30  $\mu$ m  $\times$  2 cm) (Supelco, Bellefonte, PA, USA) coated fiber. The basic program for the fiber selected consisted of swirling the vial at 500 rpm for 5 min at 35 °C, then inserting the fiber into the headspace for 30 min at 35 °C as the solution was swirled again, and then transferring the fiber to the injector for desorption at 250 °C for 5 min. Chromatographic analyses were carried out using an HP 5890 GC system (Agilent, Palo Alto, CA, USA) coupled to a HP 5972 quadrupole mass spectrometer (Agilent), equipped with a Gerstel MPS2 autosampler (Gerstel GmbH, Mulheim, Germany) and a BP21 capillary column (50 m  $\times$  0.32 mm, 0.25  $\mu$ m; SGE). The carrier gas was Helium N55 with column head pressure at 7 psi. The oven temperature was raised from 32 °C (1 min) to 40 °C at a rate of 1 °C/min and then ramped at a rate of 10 °C/min to 220 °C (final isotherm for 15 min). The MS source temperature was set at 280 °C. DMS detection was performed in electron ionization (70 eV) and SIM mode, selecting the following ions at the corresponding  $m/z$ : 45, 47, and 62. The internal standard was identified using the following ions,  $m/z$ : 45, 58, and 84. Ions chosen for quantitation were  $m/z$  62 and 84 for DMS and internal standard, respectively. Each wine was analyzed in duplicate.

**Analysis of Polyfunctional Thiols. Extraction.** Wine samples used for thiol analysis came from the bottles opened for the sensory evaluation. At the end of the tasting session, these bottles were refilled with N<sub>2</sub> and kept at 4 °C until extraction, which was carried out within a maximum of 48 h. The volatile thiols were specifically extracted by reversible combination with sodium *p*-hydroxymercuribenzoate (*p*-HMB), according to the methodology validated by Tominaga and Dubourdieu,<sup>22</sup> with some modifications.

*p*-HMB solution (7.5 mL, 2 mM in 0.1 M Tris) was added to 50 mL of wine containing 50 nmol 3MMB and 6SH as internal standards. Samples were adjusted to pH 7 and subjected to magnetic stirring for 10 min. The wine samples were then percolated on a Dowex column (Dowex 1  $\times$  2, 50–100 mesh, 1.5  $\times$  3 cm; Acros Organics, Noisy-le-Grand, France) previously reactivated using 0.1 M hydrochloric acid solution. The column was rinsed with 50 mL of sodium acetate buffer (0.1 M, pH 7). The volatile thiols were released from the thiol-*p*-HMB conjugate fixed on the column by 50 mL of cysteine solution (0.1 M, pH 7). The eluate containing the volatile thiols was collected in a 100 mL flask, and 0.5 mL of ethyl acetate was added. The final solution was extracted twice, using 4 mL and then 3 mL of dichloromethane with magnetic stirring (5 min at 500 rpm). The organic fractions obtained were collected, dried over anhydrous sodium sulfate, and concentrated to 50  $\mu$ L under a gentle nitrogen stream. Duplicate extractions were performed on each wine sample.

**GC/MS Analysis.** The concentrates were injected into a gas chromatograph/mass spectrometer (GC/MS) within 24 h. Analyses were performed on an Optima-Wax capillary column (60 m  $\times$  0.25 mm, 0.25  $\mu$ m, Macherey-Nagel, Hoerd, France), and an Agilent 6890 GC system (Agilent, Palo Alto, CA, USA) coupled to an HP 5973b series mass-selective detector (MSD, Agilent) was used. The carrier gas was Helium N55 with column-head pressure at 19 psi and injector temperature at 230 °C. The temperature program was as follows:

**Table 2.** Aroma Perception Thresholds of DMS ( $\mu\text{g/L}$ ) and Volatile, Odor-Active Thiols (ng/L), and Their Concentration Ranges in the 24 Red Bordeaux Wines, According to Their Correlation with Aging Bouquet Typicality

	range of typicality score		DMS ( $\mu\text{g/L}$ )	2FMT (ng/L)	3SH (ng/L)	BMT (ng/L)	4MSP (ng/L)	E2SP (ng/L)	E3SP (ng/L)
		aroma perception threshold	1.74 <sup>a34</sup>	0.4 <sup>a15</sup>	60 <sup>a14</sup>	0.3 <sup>a20</sup>	0.8 <sup>a14</sup>	500 <sup>a60</sup>	200 <sup>a45</sup>
			27 <sup>b9</sup>						
highly-typical wines (HTW) $n = 10$	5.2–7.2	range	55–146	57–150	313–634	2–21	7–10	102–314	910–2243
		mean value	<b>101 a</b>	<b>91 a</b>	<b>431 a</b>	9	8	160	1635
		SD	37	36	101	4	1	68	551
		confidence interval (95%)	24	23	66	6	1	44	360
intermediate wines (IW) $n = 9$	4.5–5.9	range	31–67	14–73	230–471	2–22	3–8	83–210	1014–2693
		mean value	<b>54 b</b>	<b>51 b</b>	<b>342 b</b>	8	7	142	1816
		SD	16	35	134	4	6	56	646
		confidence interval (95%)	10	22	83	6	1	34	400
less-typical wines (LTW) $n = 5$	2.4–4.0	range	23–65	29–71	100–259	1–13	7–20	90–229	864–1891
		mean value	<b>51 b</b>	<b>35 b</b>	<b>206 b</b>	6	11	123	1449
		SD	16	24	92	2	2	18	380
		confidence interval (95%)	18	21	80	2	5	16	333
		<i>p</i> -value	<b>0.014*</b>	<b>0.019*</b>	<b>0.03*</b>	0.068	0.107	0.350	0.401

<sup>a</sup>In hydroalcoholic solution (12% v/v). <sup>b</sup>In wine. Letters following mean concentrations and the asterisk indicate significant differences at  $p < 0.05$  using a Kruskal–Wallis test at a significance level of 95% among HTW and LTW and IW groups.

isotherm at 45 °C for 3 min, then raised to 212 °C at 5 °C/min, and then to 255 °C at 20 °C/min (final isotherm for 10 min). The MS source temperature was set at 250 °C. Quantitation was carried out in electron ionization (70 eV) and SIM mode, based both on the retention time of each compound and the selection of specific ions as follows (the quantifier ions are underlined):  $m/z$  53, 81 and 114 for 2FMT,  $m/z$  61, 88 and 134 for E2SP and E3SP (retention time: 20.28 and 24.25 min, respectively),  $m/z$  91 and 124 for BMT,  $m/z$  75, 99 and 132 for 4MSP, and  $m/z$  100 and 134 for 3SH. All compounds were quantified using 3MMB as internal standard ( $m/z$ : 75, 100 and 134), except 3SH, which was quantified using 6SH ( $m/z$ : 101 and 116).

**Statistical Analysis.** Data obtained on the 24 wines in the first wine tasting session were compiled in a wines  $\times$  judges matrix. A hierarchical cluster analysis (HCA), using the Ward method (dissimilarity criteria), was also applied to the wine typicality score. This methodology was used to measure the degree of similarity among wine samples and sort them according to their typicality score. A Kruskal–Wallis nonparametric statistical test was applied to the three HCA clusters of red Bordeaux wines (less -typical, intermediate, and highly-typical wines) for all the quantitative variables (aroma compound concentrations, typicality scores, and aromatic descriptor intensities), using the Dunn test at a significance level of 95%. A PLS regression was applied to the wine age and typicality score ( $Y$ ) over the concentration of sulfur odor active compounds ( $X$ ). Components were added according to the  $Q^2$  criterion, explained by Tenenhaus et al.,<sup>23</sup> with a confidence interval of 95%.

For the sensory profile test on the subset of 10 wines, descriptor intensities were mean-centered per wine professional and scaled to unit variance. A Mann–Whitney nonparametric statistical test at a significance level of 95% was applied to differences in the less- and highly typical wines clusters. Data on the 22 red Bordeaux wines studied in the second stage were analyzed using PCA. For each wine, the correlation matrix included mean values for the intensity of each aromatic descriptor, typicality, and DMS, 2FMT, and 3SH concentrations. Pearson product – moment correlations were also computed among typicality, aromatic intensity ratings, and aroma compounds concentrations at a significance level of  $\alpha = 0.05$ .

All statistical analyses were conducted using XLSTAT software (Addinsoft, Paris, France, 2015, version 17.1).

## RESULTS AND DISCUSSION

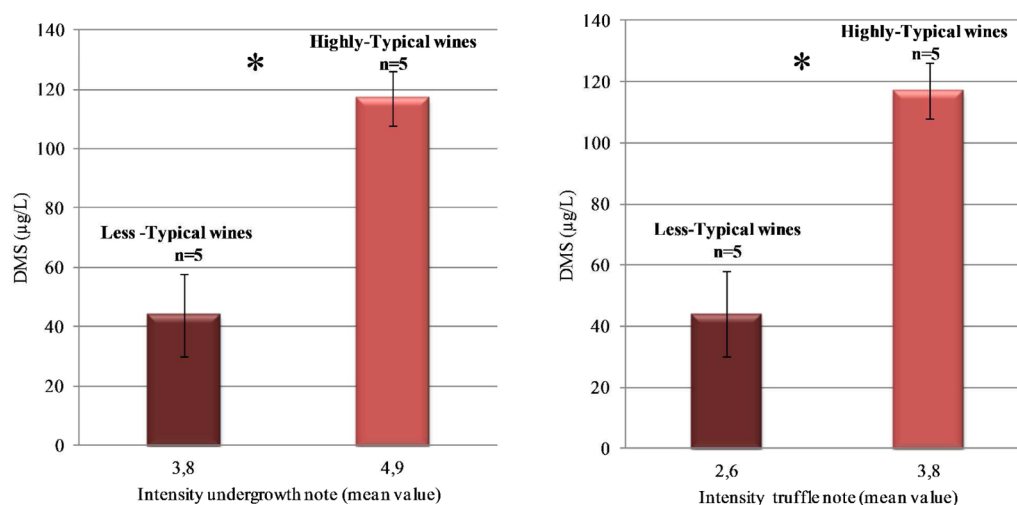
**Identification of Sulfur Odorants as Key Compounds in the Wine Aging Bouquet.** The initial aim of the first wine tasting was to classify the 24 9- to 20-year-old red Bordeaux wines according to their typicality score (Table 1). Wines were clustered into three main groups by HCA (Figure S1, Supporting Information). Cluster 1 consisted of 10 wines with the highest average typicality scores (typicality range: 5.2–7.2), thus considered the most representative of the aging-bouquet concept. This group was called “highly-typical wines” (HTW). Cluster 3 consisted of 5 wines with the lowest average typicality scores (typicality range: 2.4–4.3), described as “less-typical wines” (LTW). Finally, cluster 2 included 9 wines that had no clearly defined correlation with the aging bouquet concept. As their typicality assessment varied drastically among the panel of wine professionals, they were considered “intermediate wines” (IW) in terms of aging bouquet (typicality range: 3.9–5.5). As previously reported<sup>7</sup> and in agreement with other studies on olfactory concepts in Chardonnay and Riesling wines,<sup>26–28</sup> no strict categorization was established of typical vs atypical examples of the wine aging bouquet, and typicality scores formed a gradient from less- to highly typical wines. This continuum was independent of vintage (in the range considered) and geographical origin, within the Bordeaux area. The results of the Kruskal–Wallis test showed that, whereas the HTW and LTW groups presented significant differences in typicality scores (test  $U$ ;  $p$ -value = 0.001), no difference was detected between the LTW and IW clusters.

Following this clusterization of studied wines, sulfur volatiles were quantified in all groups to identify differences in the chemical profile of wines according to their representativeness of the wine aging bouquet. These DMS and volatile thiol quantitation data are summarized in Table 2, which is divided into three sections, corresponding to the HTW, IW, and LTW groups, according to HCA typicality rankings. DMS levels in the wines ranged from 23 to 146  $\mu\text{g/L}$ , in agreement with previous published data on aged wines.<sup>2,10,29,30</sup> Interestingly,

**Table 3. Aromatic Descriptor Intensities Based on the Sensory Profile of Ten Selected Red Bordeaux Wines (Five from Each of the HTW and LTW Groups)<sup>a</sup>**

	highly typical wines <i>n</i> = 5			less-typical wines <i>n</i> = 5			<i>p</i> -value
	mean intensity ( $\pm$ SD)	min. intensity	max. intensity	mean intensity ( $\pm$ SD)	min. intensity	max. intensity	
<b>undergrowth</b>	<b>4.9 <math>\pm</math> 0.8</b>	4.0	5.3	3.8 $\pm$ 0.6	2.2	4.9	<b>0.007 **</b>
<b>truffle</b>	<b>3.8 <math>\pm</math> 0.4</b>	3.4	4.0	2.6 $\pm$ 0.5	2.3	2.9	<b>0.001 ***</b>
toasted	3.9 $\pm$ 0.7	3.1	5.4	4.4 $\pm$ 0.6	3.7	4.9	0.345
fresh red- and black-berry fruit	3.0 $\pm$ 1.1	1.9	4.8	3.6 $\pm$ 1.2	1.9	6.3	0.145

<sup>a</sup>Aromatic descriptors which discriminated significantly between highly- and less-typical wines are in bold. \*\* and \*\*\* indicate significant differences at *p*-value < 0.01 and *p*-value < 0.001, respectively, using a Mann–Whitney test at a significance level of 95%.



**Figure 2.** Mean DMS concentrations ( $\pm$ confidence interval) according to the typicality classification, applied to a selected set of 10 red Bordeaux wines. \* indicates a significant difference using a Mann–Whitney test at a significance level of 95%.

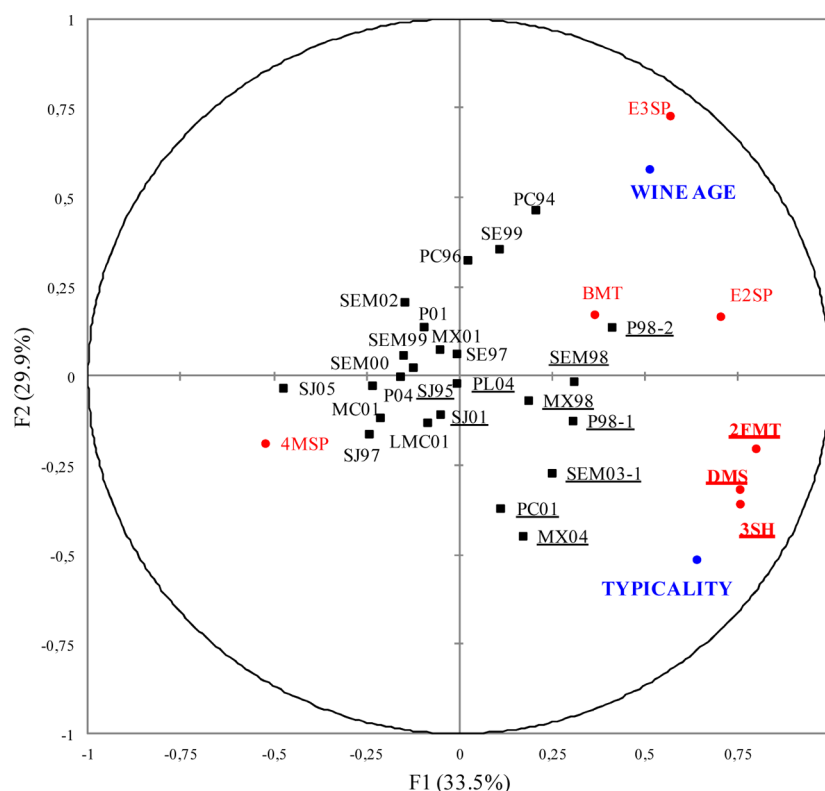
DMS levels were significantly higher in the HTW group (test U; *p*-value = 0.014), with concentrations up to twice those found in the LTW group (mean values: 101  $\mu$ g/L and 51  $\mu$ g/L, respectively, Table 2). Except for one wine, all DMS concentrations exceeded their perception threshold in red wine (Table 2). Even if the perception threshold concept is currently subject to debate and does not necessarily account for the way complex interactions in odorant mixtures impact the perception of individual compounds,<sup>6,31,32</sup> the high DMS levels assayed compared to its olfactory detection threshold suggested that this compound contributed directly to the aromatic features of the wine aging bouquet. DMS was previously found to enhance truffle and undergrowth aromas when 100  $\mu$ g/L was added to Syrah wines.<sup>11</sup> It was also shown to accentuate the fruity notes in some high-quality red wines, via complex interactions with other volatile compounds, including C13-norisoprenoids<sup>32,33</sup> and esters.<sup>34</sup> Furthermore, DMS has been reported to contribute a noticeable complexity to the aroma of aged wines.<sup>35–37</sup>

Aromatic profiling was carried out by the wine professional panel on a subset of 10 wines, chosen from among the 24 wines tasted during the typicality task (5 wines from the HTW group and 5 from the LTW group (Table 1). Table 3 shows their aromatic intensities for undergrowth, truffle, toasted, and fresh red- and black-berry fruit attributes. Undergrowth and truffle were the two descriptors that significantly differentiated between the highly- and less-typical groups (*p*-value = 0.007 and *p* = 0.001, respectively). Thus, the group of five HTW had significantly higher mean intensities for undergrowth and truffle (4.9 and 3.8, respectively) than the five LTW (3.8 and 2.6,

respectively). As shown in Figure 2, when these sensory results were associated with quantitative DMS data, the five HTW also had significantly higher DMS concentrations than the five LTW (mean values, 117 and 44  $\mu$ g/L, respectively; *p*-value = 0.004). Besides, a significant correlation was observed for DMS concentrations and truffle note (*r* = 0.664; *p*-value = 0.022), whereas a slight correlation with the undergrowth attribute was found (*r* = 0.440, *p*-value = 0.04). Overall, the current results demonstrated that high DMS levels, in the vicinity of 100  $\mu$ g/L, contributed to the expression of the wine aging bouquet and particularly its truffle and undergrowth aromas.

Volatile thiols, with the exception of E2SP, were present in all 24 red Bordeaux wines at concentrations above their olfactory detection thresholds (Table 2). Varietal polyfunctional thiols have been reported to make a relevant contribution to wine aroma and are noted for their low perception thresholds, with 4MSP and 3SH detectable in wine at concentrations in the ng/L range.<sup>4,14,15,38–40</sup> Quantitative analysis of the 9- to 20-year-old red Bordeaux wines considered here revealed that concentrations ranged from 3 to 20 ng/L for 4MSP and 100 to 634 ng/L for 3SH. As shown in Table 2, no significant difference in 4MSP concentrations was found in the wines, irrespective of their aging bouquet typicality classification. Hence, 4MSP was unlikely to have any relevant impact on the fruity aroma component of the wine aging bouquet.

In contrast, 3SH was found to discriminate significantly high typical from low typical wines (test U; *p*-value = 0.03) between the HTW and LTW groups. Indeed, 3SH concentrations in the HTW group reached twice those found in the LTW group (mean values: 431 ng/L and 206 ng/L, respectively). The



**Figure 3.** Partial least square (PLS) regression of the sulfur compounds studied (X matrix), typicality score, and wine age (Y matrix). Volatile compounds in bold were correlated with the typicality of the aging bouquet. Underlined labels correspond to wines identified in the HCA as highly typical wines (HTW).

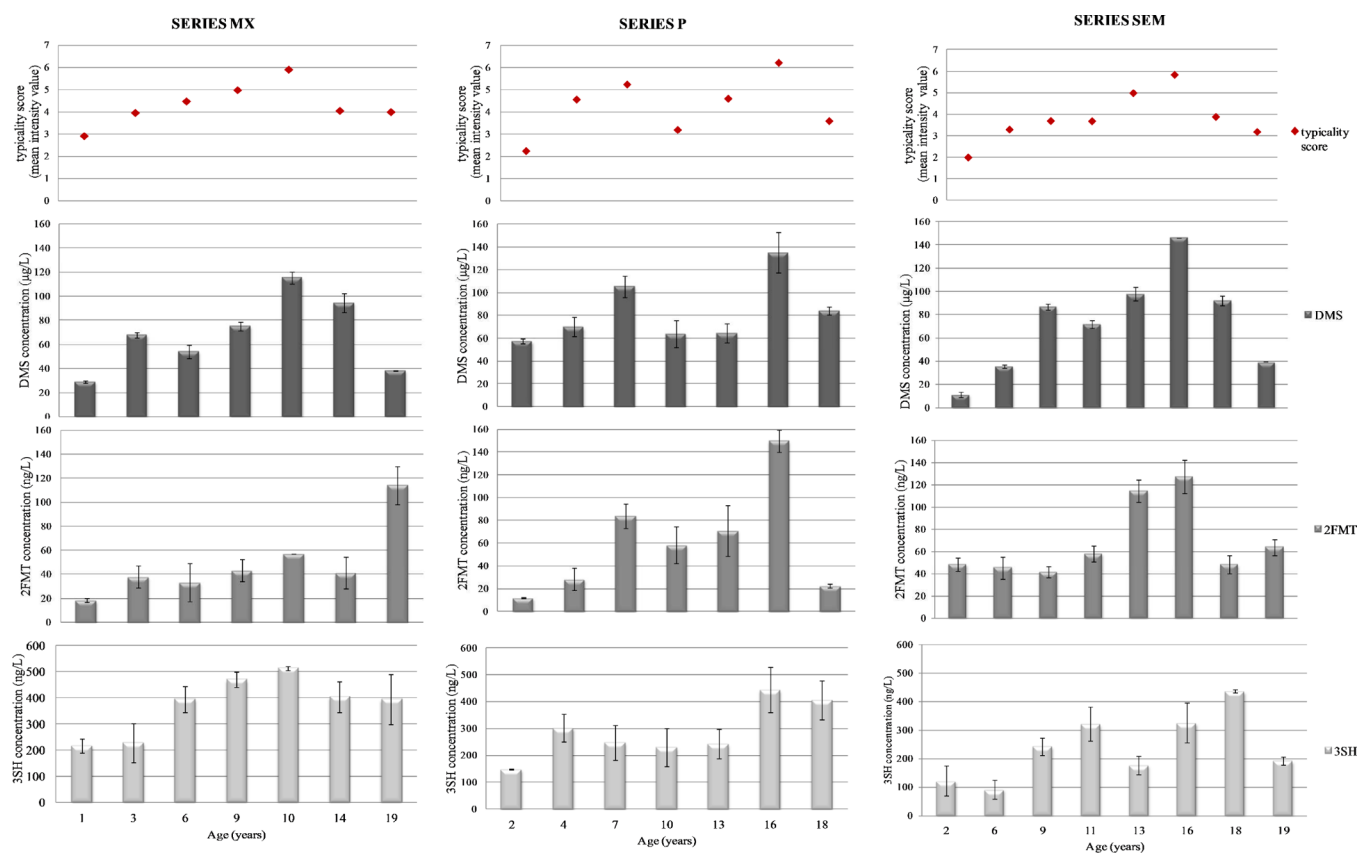
presence of 3SH has been reported in red Bordeaux wines made from Cabernet Sauvignon and Merlot and, more recently, in wines made from other red grape varieties, such as Syrah and Grenache, at levels ranging from several hundred ng up to a few  $\mu\text{g/L}$ .<sup>17,40</sup> In addition, 3SH has been shown to enhance the perception of fruity aroma in rosé and red wines<sup>17,40–43</sup> and has also been reported to influence the overall aroma of aged red wines.<sup>44</sup> These results, based on quantitative data, are in agreement with a relevant involvement of 3SH in the overall aromatic balance of wines with an aging bouquet. However, its specific contribution to their fruity freshness requires further clarification, as no conclusive difference was detected between the HTW and LTW groups for fresh red- and black-berry fruit aromas (Table 3).

Three other nonvarietal volatile thiols, 2FMT, BMT, and E3SP, identified in red and white *Vitis vinifera* wines, represented a specific interest in the context of this study. It has been suggested that they contribute actively to the empyreumatic odors, evocative of smoke, toasty nuances, roasted coffee, and cooked meat, which are commonly acquired by fine wines during aging. Tominaga et al.<sup>4,15,20</sup> identified and quantified BMT and 2FMT for the first time in both white (Chardonnay, Semillon, Sauvignon Blanc, and Petit Manseng) and red (Merlot and Cabernet Sauvignon) wines, as well as 15-year-old Champagnes. E3SP has already been identified in both *Vitis labrusca*<sup>45</sup> and *Vitis vinifera* wines<sup>19,46</sup> and has also been shown to play a role in the empyreumatic character of old Champagne.<sup>4</sup> Quantitative data acquired in our study detected BMT and E3SP levels ranging from 1 to 22 ng/L and 864 to 2693 ng/L, respectively (Table 2). However, no significant difference in concentration was observed between the different clusters (Table 2). Hence, these two thiols were unlikely to

have any relevant impact on the aging bouquet. In contrast, 2FMT discriminated significantly (test U;  $p$ -value = 0.019) between wines in the HTW and LTW groups. Concentrations in the 24 wines ranged from 14 to 150 ng/L (i.e., the same order of magnitude as those previously reported in red wines<sup>15,22</sup>), 2FMT levels were in the upper range of concentrations in the HTW group (mean value: 91 ng/L) compared to the LTW group (mean value: 35 ng/L), indicating its relevant involvement in the overall aromatic balance of wines with an aging bouquet. However, at this stage, the contribution of 2FMT to a specific sensory note requires further clarification, as no significant difference was determined between the HTW and LTW groups concerning the intensity of the toasted attribute (Table 3).

Sensory and quantitative chemical data were statistically processed using PLS regression at 5% significance. The first two components ( $Q^2 = 0.44$ ) explained 33.5% of the volatile space variance and 29.9% of the typicality and wine age space variance (Figure 3). The typicality score and wine age were both projected on the positive side of the first component, in the same way as DMS, 2FMT, 3SH, BMT, E2SP, and E3SP. However, 4MSP was loaded on the negative side of the first component, indicating that this compound did not actively contribute to either the typicality score or wine aging characteristics. The second component contrasted wine bottle aging and typicality scores. This once again emphasized the good correlation between the typicality score and DMS, 2FMT, and 3SH concentrations. Wine age was correlated with E2SP and E3SP concentrations. BMT also followed the same trend but was positioned further from the correlation circle than E2SP and E3SP, indicating its minor importance as an aging marker. Besides, the regression coefficients for each volatile





**Figure 4.** Variations in typicality scores and DMS, 2FMT, and 3SH concentrations during bottle aging for red Bordeaux wines from three vineyards in different appellations (series MX, P, and SEM).

sulfur compound on the first two components associated with the typicality score are presented in Figure S2 (Supporting Information). These coefficients measured the contribution of each variable in the regression model. DMS, 2FMT, and 3SH had positive regression coefficients on the first component and all loaded on the positive side on the same component (Figure 3). E3SP exhibited negative regression coefficients, indicating that this compound did not contribute to aging bouquet typicality. Finally, the regression coefficients of BMT, 4MSP, and E2SP were not significant, indicating that they probably had no influence on typicality scores. As seen in Figure 3, PLS analysis also validated the wine typicality clustering produced by HCA, indicating a good agreement between the two statistical methods in sorting the wines.

Results from this series of 24 red Bordeaux wines demonstrated that highly-typical wines contained significantly higher concentrations of DMS, 2FMT, and 3SH than the less-typical wines. PLS analysis did not reveal any strict correlation between aging bouquet typicality scores and the bottle age of the wines. To explore this point in greater detail, under conditions designed to minimize the variability factors linked to viticultural and enological practices, the next stage in this study focused on three series of wines (MX, P, and SEM), each came from a single vineyard. These three vineyards were selected from the HTW group as representative of different Bordeaux red wine appellations (MX04, P98-2, and SEM98; Table 1).

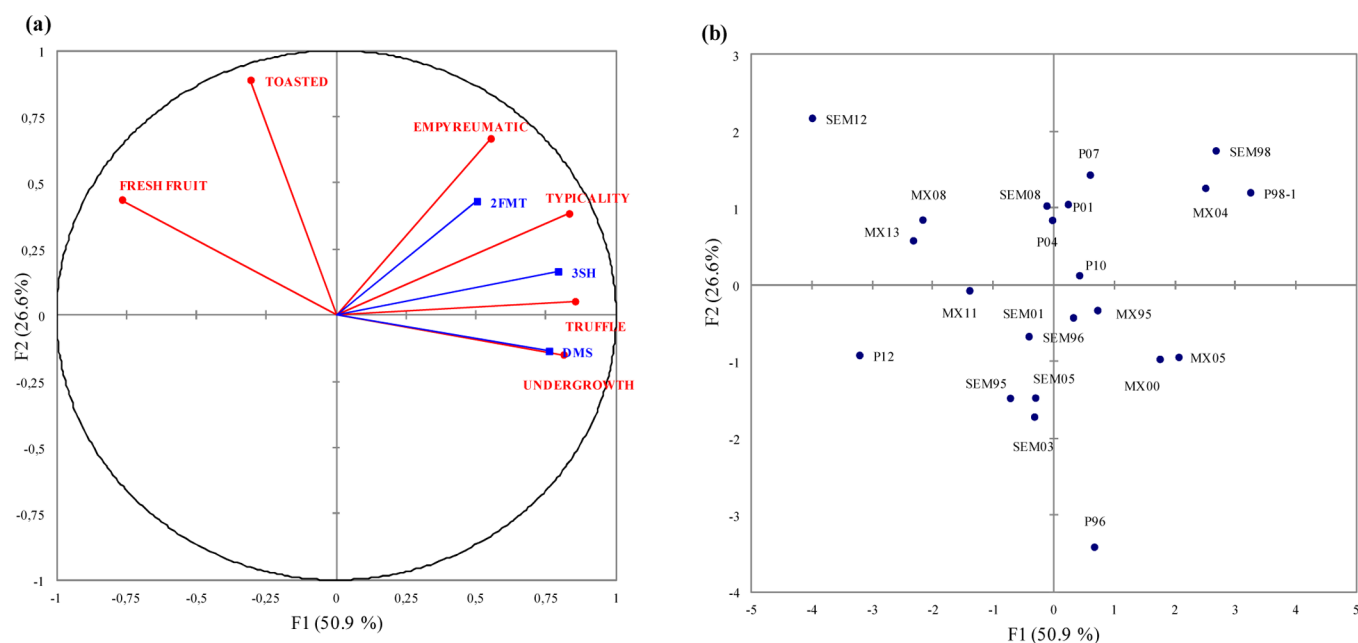
Whereas the high DMS concentrations in the HTW group were associated with intense truffle and undergrowth notes, no link was demonstrated between fresh-fruit and toasted attributes and 3SH and 2FMT concentrations. Insofar as thiol aromas were frequently associated with empyreumatic notes

reminiscent of smoke (soot, smoke, and hearth),<sup>4,20</sup> also used to describe aging bouquet,<sup>7</sup> a sensory evaluation of this attribute was included in the second stage of the study.

**Variations in Aging Bouquet Typicality Compared to DMS, 2FMT, and 3SH Levels during Wine Aging.** Figure 4 shows the variations in aging bouquet typicality and DMS, 2FMT, and 3SH concentrations during bottle-aging.

Overall, typicality curves did not follow a linear pattern during aging but reached a maximum after 10 (MX) or 16 years (P and SEM) in bottles, with DMS, 3SH, and 2FMT levels following the same trend. The Pearson correlation test showed significant correlation between typicality ratings and DMS ( $r = 0.816$ ,  $p$ -value = 0.0001), 2FMT ( $r = 0.630$ ,  $p$ -value = 0.002) and 3SH levels ( $r = 0.609$ ,  $p$ -value = 0.003). Indeed, in almost all cases, high levels of the three compounds were aligned with high typicality scores. In addition, with the exception of DMS in young wines, levels were above the perception thresholds in all wines analyzed. For the P series, the typicality curve, as well as the DMS and 2FMT concentration profiles, peaked in the 7-year-old wine, possibly revealing a specific vintage effect in this vineyard.

Interestingly, closer examination of the DMS profile revealed that high concentrations perfectly accounted for high typicality scores. Indeed, levels in all series increased during bottle aging, reaching a peak at 10 years for MX (115  $\mu\text{g/L}$ ) and 16 years for P and SEM (135 and 146  $\mu\text{g/L}$ , respectively), while the secondary peak in the P series at 7 years reached 105  $\mu\text{g/L}$ . These results are in agreement with those reported in the first stage of this study, highlighting a link between high DMS concentrations (around or above 100  $\mu\text{g/L}$ ) and high aging-bouquet typicality scores.



**Figure 5.** PCA correlation circle of (total variability: 77.5%) presenting typicality scores, aromatic descriptors, and chemical compounds (a) with the corresponding projection map of wines (b).

DMS is generated from several precursors during yeast fermentation but due to its high volatility, it is mainly stripped off during the first steps of winemaking so that its levels in young bottled wines are generally below its perception threshold.<sup>9–11,46</sup> This trend was also observed in this case, as the most recent vintages in all three vineyard series exhibited the lowest DMS concentrations.

An upward trend in free DMS concentrations in wine has frequently been described during aging.<sup>9–11,36,47</sup> The current results confirmed an increase in DMS concentrations during aging and highlighted a maximum DMS content (after 10 or 16 years in our case), which was always aligned with the maximum value for aging bouquet typicality. Different kinetics in the occurrence of this DMS peak are not surprising, bearing in mind the multiple factors reported to govern both PDMS content at bottling and DMS release and stability during bottle storage.<sup>8,29,36,48</sup>

Considering the evolution of 3SH and 2FMT levels in wines during aging, the results reported here revealed a less obvious correlation than for DMS between their concentrations and the corresponding typicality notes. In most cases, high thiol levels corresponded to high typicality scores, thus confirming the results obtained in the first part of the study. However, the highest thiol concentrations did not always correspond to the highest typicality scores, with the exception of the 16-year-old wine in the P series (Figure 4). Interestingly, 2FMT and DMS may have a combined effect on the typicality score: a comparison of 14- and 19-year-old wines in the MX series showed that they both maintained the same typicality note, as though the marked increase in 2FMT offset a corresponding, significant DMS loss.

While high thiol levels were generally associated with high typicality scores, the reported data tended to emphasize the influence of a subtle balance among the three sulfur volatiles. Hence, within the MX series, the 10-year-old wine exhibited the highest typicality score (5.9), as well as both the highest DMS (115  $\mu\text{g/L}$ ) and 3SH (494  $\text{ng/L}$ ) concentrations in the series, but only medium-range 2FMT (57  $\text{ng/L}$ ). The results obtained

from the three different vineyards were not sufficiently comprehensive to draw clear-cut conclusions about the evolution of 3SH or 2FMT concentrations during bottle aging. Similarly, published data do not describe a clear trend in variations in these two thiols during wine aging. The 3SH content of red Bordeaux wines has been reported to decrease considerably during barrel aging.<sup>41</sup> However, under conditions that prevented a decrease in the reducing potential of the wine, 3SH was shown to be very stable,<sup>49</sup> but no significant correlation has been demonstrated between 3SH levels and bottle-aging time, in either wine or Champagne.<sup>4</sup>

2FMT is produced from furfural released from toasted oak via the yeast sulfur metabolism<sup>49,50</sup> and some published studies are in favor of its upward formation from furfural and hydrogen sulfide in the reductive atmosphere in bottles.<sup>4</sup> In our study, 2FMT levels tended to increase in the 3 series but with variable timing. The increase was observed at a later stage in the MX series, whereas it occurred earlier in the other two series and was followed by a marked decrease after 16 years. Such a decrease after a long period of bottle aging may be explained by the known reactivity of the thiol function with quinones and other reactive SH-bearing compounds in wine.

Figure 5a shows the loadings of typicality scores and sensory attribute intensities, as well as DMS, 2FMT, and 3SH levels of the first two components of the PCA. The first principal component explained 50.9% of total variance and was positively correlated with the typicality score. Furthermore, the loading plots for DMS, 2FMT, and 3SH were projected on the same positive side of the first axis and closed to the correlation circle, meaning that these three sulfur markers were well correlated with the typicality of the wine aging bouquet, thus confirming the data shown in Figure 4.

As far as aromatic intensities are concerned, the first principal component contrasted fresh-fruit and toasted notes with truffle, undergrowth, and empyreumatic notes. The latter attributes were loaded on the same positive side as the typicality score and sulfur compounds. The aromatic contribution of DMS to undergrowth and truffle notes, reported in the first part of this

Table 4. Characteristics and Sensory Data of the 22 Red Wines from Three Bordeaux Vineyards (Series MX, P, and SEM)

code series	appellation	age (years)	wine code	typicality score (mean value $\pm$ SD)	aromatic intensity scores (mean values $\pm$ SD)				
					undergrowth	truffle	toasted	empyreumatic	fresh fruit
MX	Margaux	19	MX95	4.0 $\pm$ 1.5	1.9 $\pm$ 0.5	4.3 $\pm$ 1.3	3.9 $\pm$ 1.3	3.8 $\pm$ 1.6	2.0 $\pm$ 0.8
		14	MX00	4.1 $\pm$ 1.1	5.1 $\pm$ 1.2	4.3 $\pm$ 1.4	3.5 $\pm$ 1.0	4.2 $\pm$ 1.4	2.6 $\pm$ 1.3
		10	MX04	5.9 $\pm$ 0.7	4.7 $\pm$ 1.1	3.6 $\pm$ 1.3	4.5 $\pm$ 0.8	4.3 $\pm$ 1.1	3.2 $\pm$ 1.1
		9	MX05	5.0 $\pm$ 1.3	4.9 $\pm$ 1.3	3.6 $\pm$ 1.1	3.4 $\pm$ 0.6	4.1 $\pm$ 0.9	2.8 $\pm$ 1.0
		6	MX08	4.5 $\pm$ 1.2	3.6 $\pm$ 1.0	2.9 $\pm$ 1.1	4.5 $\pm$ 1.3	4.4 $\pm$ 1.1	4.4 $\pm$ 1.2
		3	MX11	4.0 $\pm$ 1.2	2.6 $\pm$ 0.9	2.3 $\pm$ 1.2	4.2 $\pm$ 1.0	3.1 $\pm$ 1.3	4.2 $\pm$ 1.2
		1	MX13	2.9 $\pm$ 0.8	2.6 $\pm$ 1.3	2.0 $\pm$ 1.0	5.4 $\pm$ 1.1	3.9 $\pm$ 1.2	4.3 $\pm$ 0.6
P	Pomerol	18	P96	3.6 $\pm$ 0.7	4.4 $\pm$ 1.4	3.3 $\pm$ 0.7	2.8 $\pm$ 1.1	3.4 $\pm$ 1.1	0.9 $\pm$ 0.3
		16	P98	6.2 $\pm$ 0.8	4.7 $\pm$ 0.8	5.0 $\pm$ 0.9	5.0 $\pm$ 0.9	5.0 $\pm$ 1.3	1.9 $\pm$ 0.4
		13	P01	4.6 $\pm$ 1.3	3.1 $\pm$ 1.0	2.2 $\pm$ 0.5	4.7 $\pm$ 0.9	4.8 $\pm$ 1.2	3.6 $\pm$ 1.1
		10	P04	3.2 $\pm$ 1.0	4.0 $\pm$ 1.1	2.5 $\pm$ 0.6	4.7 $\pm$ 1.2	4.6 $\pm$ 1.4	3.7 $\pm$ 1.2
		7	P07	5.2 $\pm$ 1.4	2.9 $\pm$ 0.8	2.7 $\pm$ 0.9	4.9 $\pm$ 1.2	4.3 $\pm$ 1.2	3.3 $\pm$ 0.7
		4	P10	4.6 $\pm$ 1.2	4.0 $\pm$ 0.9	3.4 $\pm$ 1.2	4.3 $\pm$ 1.2	4.1 $\pm$ 1.3	3.9 $\pm$ 1.3
		2	P12	2.2 $\pm$ 0.6	2.9 $\pm$ 0.6	1.6 $\pm$ 0.9	4.1 $\pm$ 1.4	3.0 $\pm$ 0.8	4.9 $\pm$ 1.2
code series	appellation	age (years)	wine code	typicality score (mean value $\pm$ SD)	aromatic intensity scores (mean values $\pm$ SD)				
					undergrowth	truffle	toasted	empyreumatic	fresh fruit
SEM	Saint-Emilion	19	SEM95	3.2 $\pm$ 1.7	3.2 $\pm$ 1.5	2.4 $\pm$ 1.7	3.6 $\pm$ 1.4	3.5 $\pm$ 1.8	2.4 $\pm$ 0.9
		18	SEM96	3.9 $\pm$ 1.3	3.9 $\pm$ 1.4	2.0 $\pm$ 1.0	3.7 $\pm$ 1.2	3.5 $\pm$ 1.2	3.4 $\pm$ 1.4
		16	SEM98	5.9 $\pm$ 1.5	4.7 $\pm$ 0.9	4.8 $\pm$ 1.1	5.5 $\pm$ 1.0	4.4 $\pm$ 1.3	3.3 $\pm$ 1.5
		13	SEM01	5.0 $\pm$ 1.5	4.1 $\pm$ 1.1	2.1 $\pm$ 1.1	4.3 $\pm$ 1.2	4.5 $\pm$ 1.3	2.6 $\pm$ 1.2
		11	SEM03-2	3.7 $\pm$ 1.1	3.5 $\pm$ 1.1	3.1 $\pm$ 1.2	3.0 $\pm$ 1.0	3.7 $\pm$ 1.3	3.4 $\pm$ 1.2
		9	SEM05	3.7 $\pm$ 0.9	3.9 $\pm$ 1.3	2.5 $\pm$ 1.1	4.0 $\pm$ 1.2	4.0 $\pm$ 1.4	2.2 $\pm$ 0.9
		6	SEM08	3.3 $\pm$ 1.3	2.7 $\pm$ 1.1	2.3 $\pm$ 0.9	5.4 $\pm$ 1.7	2.9 $\pm$ 1.3	4.7 $\pm$ 1.4
		2	SEM12	2.0 $\pm$ 0.8	1.1 $\pm$ 0.8	1.0 $\pm$ 0.8	5.6 $\pm$ 2.0	4.1 $\pm$ 2.1	6.0 $\pm$ 1.4

study, was confirmed in the second stage since DMS well correlated with undergrowth ( $r = 0.743$ ;  $p$ -value = 0.001) and truffle ( $r = 0.587$ ;  $p$ -value = 0.004) notes as the PCA circle shows (Figure 5a). Furthermore, in all three vineyard series, these two aromatic descriptors were also perceived as relatively more intense in the wines with both the highest typicality scores and DMS levels (MX 04, P98, and SEM 98; Table 4 and Figure 4).

The empyreumatic attribute was correlated with 2FMT ( $r = 0.541$ ;  $p$ -value = 0.009) which was confirmed by the PCA plot (Figure 5a), meaning that this compound contributed to the empyreumatic nuances perceived in all highly-typical wines. However, no correlation was found between toasted nuances and 2FMT levels. Interestingly, young wines (MX13 and SEM12) had the highest toasted score in the MX and SEM series (5.4 and 5.6, respectively; Table 4 and Figure 5b). These results were not surprising, due to the release of oak wood aromas during barrel aging, which probably confers stronger toasted aromas on young bottle-aged wines than 2FMT does. During bottle storage, fine wines acquire complexity, and the differentiated sensory impact of 2FMT and other volatile compounds released by the wood probably becomes less marked and more finely blended with the other aromas in older wines.<sup>1</sup>

Loading plots of the PCA and Pearson test revealed that 3SH did not contribute in the fresh fruity expression ( $r = 0.284$ ,  $p$ -value = 0.156). Besides, although DMS is a known enhancer of fruity aroma,<sup>34</sup> no significant correlation was found between DMS levels and fresh-fruit notes ( $r = 0.143$ ,  $p$ -value = 0.207). As shown in the projection of wines issued from the PCA (Figure 5b), the highest scores for this descriptor (Table 4) were mainly associated with youngest wines (MX08, MX11, MX13, and SEM12) whose scores for aging bouquet typicality

were low. This logically reflects the expected fresh, fruitiness of young wines, with primary aromas that have not yet evolved toward the more complex, finer tertiary nuances that feature in an aging bouquet.

To our knowledge, the combined impact of DMS, 3SH, and 2FMT on the development of aging bouquet in red Bordeaux wines over time have not previously been described. Our results revealed that concentrations of these three sulfur compounds discriminated between wines with typical and atypical aging bouquets. The development of a bouquet during bottle aging was found to follow specific, nonlinear kinetics, associated with a subtle balance of these three sulfur compounds. The direct contribution of DMS to truffle and undergrowth attributes, as well as its key role in the overall complexity and balance of wine aroma, was highlighted. In our context, 2FMT was associated with empyreumatic nuances reminiscent of smoke, but not toasted notes, while the sensory impact of 3SH requires further investigation, as it was not directly correlated with the expected fresh-fruit attribute.

However, while these three volatile compounds have been identified as being responsible for some of the most representative aromatic notes in a typical aging bouquet, it seems unlikely that they are the only aroma compounds to account for its overall complexity. Accordingly, further work is still required to identify other marker molecules and obtain a more comprehensive understanding of the links between aroma compounds and the sensory perception of an aging bouquet in wine. In this respect, a two-tier approach is indicated, both studying the role of other targeted chemical classes and implementing wine fractionation and reconstitution experiments.

## ■ ASSOCIATED CONTENT

### ■ Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jafc.5b03977.

HCA of the 24 red Bordeaux wines, according to their typicality belonging to the wine aging bouquet concept and regression coefficients for each volatile compound given by PLS analysis for the two first components and related to the typicality score (PDF)

## ■ AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*Tel: +33 0 5 57 57 58 41. Fax: +33 0 5 57 57 58 13. E-mail: magali.picard@u-bordeaux.fr.

### Funding

This work received financial support from the Regional Council of Aquitaine, FranceAgriMer, and the Bordeaux Wine Council (CIVB).

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ■ ACKNOWLEDGMENTS

We express our thanks to the Châteaux in the Bordeaux area whose owners kindly provided wine samples. Special thanks are also expressed to the wine professionals who participated in the sensory sessions during this study.

## ■ ABBREVIATIONS USED

DMS, dimethyl sulfide; BMT, benzenemethanethiol; 2FMT, 2-furanmethanethiol; 3SH, 3-sulfanyhexanol; E2SP, ethyl 2-sulfanylpropionate; E3SP, ethyl 3-sulfanylpropionate; 4MSP, 4-methyl-4-sulfanyl-2-pentanone; 3MMB, 3-methoxymethylbutanethiol; 6SH, 6-sulfanyhexanol; *p*-HMB, *p*-hydroxymercuribenzoate; PDMS, potential dimethyl sulfide; HCA, hierarchical cluster analysis; HTW, highly-typical wines; IW, intermediate wines; LTW, less-typical wines; PCA, principal component analysis; PLS, partial least squares

## ■ REFERENCES

- (1) Peynaud, E.; Blouin, J. In *Le goût du vin. Le grand livre de la dégustation*; 4th ed.; Dunod: Paris, 2006.
- (2) Simpson, R. Aroma composition of bottle aged white wine. *Vitis* **1979**, *18*, 148–154.
- (3) Rapp, A. Wine Aroma Substances from Gas Chromatographic Analysis. In *Wine Analysis*; Linskens, H. F., Jackson, J. F., Eds.; Springer-Verlag: Berlin, Germany, 1998; pp 29–66.
- (4) Tominaga, T.; Guimbertau, G.; Dubourdieu, D. Role of certain volatile thiols in the bouquet of aged champagne wines. *J. Agric. Food Chem.* **2003**, *51*, 1016–1020.
- (5) Francis, I. L.; Newton, J. L. Determining wine aroma from compositional data. *Aust. J. Grape Wine Res.* **2005**, *11*, 114–126.
- (6) Robinson, A. L.; Boss, P. K.; Solomon, P. S.; Trengove, R. D.; Heymann, H.; Eleber, S. E. Origin of grape and wine aroma. *Am. J. Enol. Vitic.* **2014**, *65*, 1–24.
- (7) Picard, M.; Tempere, S.; de Revel, G.; Marchand, S. A sensory study of the aging bouquet of red Bordeaux wines: A three-step approach for exploring a complex olfactory concept. *Food Qual. Prefer.* **2015**, *42*, 110–122.
- (8) Ugliano, M. Oxygen Contribution to Wine Aroma Evolution during Bottle Aging. *J. Agric. Food Chem.* **2013**, *61*, 6125–6136.
- (9) Anocibar Beloqui, A. Contribution à l'étude des composés soufrés volatils des vins rouges. Thesis, Université de Bordeaux 2, 1998.

- (10) De Mora, S. J.; Knowles, S. J.; Eschenbruch, R.; Torrey, W. J. Dimethyl sulfide in some Australian red wines. *Vitis* **1987**, *26*, 79–84.
- (11) Segurel, M. A.; Razungles, A.; Riou, C.; Salles, M.; Baumes, R. Contribution of dimethyl sulfide to the aroma of syrah and grenache noir wines and estimation of its potential in grapes of these varieties. *J. Agric. Food Chem.* **2004**, *52*, 7084–7093.
- (12) Darriet, P.; Tominaga, T.; Lavigne, V.; Boidron, J. N.; Dubourdieu, D. Identification of a powerful aromatic component of *Vitis vinifera* L. var. Sauvignon wines: 4-Mercapto-4-methylpentan-2-one. *Flavour Fragrance J.* **1995**, *10*, 385–392.
- (13) Guth, H. Quantitation and sensory studies of character impact odorants of different white wine varieties. *J. Agric. Food Chem.* **1997**, *45*, 3027–3032.
- (14) Tominaga, T.; Murat, M.-L.; Dubourdieu, D. Development of a method for analyzing the volatile thiols involved in the characteristic aroma of wines made from *Vitis vinifera* L. Cv. Sauvignon Blanc. *J. Agric. Food Chem.* **1998**, *46*, 1044–1048.
- (15) Tominaga, T.; Blanchard, L.; Darriet, P.; Dubourdieu, D. A powerful aromatic volatile thiol, 2-Furanmethanethiol, exhibiting roast coffee aroma in wines made from several *Vitis vinifera* grape varieties. *J. Agric. Food Chem.* **2000**, *48*, 1799–1802.
- (16) Murat, M.-L.; Masneuf, I.; Darriet, P.; Lavigne, V.; Tominaga, T.; Dubourdieu, D. Effect of *Saccharomyces cerevisiae* Yeast Strains on the Liberation of Volatile Thiols in Sauvignon blanc Wine. *Am. J. Enol. Vitic.* **2001**, *52*, 136–139.
- (17) Rigou, P.; Triay, A.; Razungles, A. Influence of volatile thiols in the development of blackcurrant aroma in red wine. *Food Chem.* **2014**, *142*, 242–248.
- (18) Bouchilloux, P.; Darriet, P.; Dubourdieu, D. Identification du 2-méthyl-3-furanthiol, un composé très odorant dans les vins. *Vitis* **1998**, *37* (4), 177–180.
- (19) Blanchard, L. Caractérisation de la fraction volatile de nature soufrée dans les vins de cabernet et merlot. Etude de son évolution au cours de l'élevage en barriques. *Oenologie* **99**, 6th Symposium Bordeaux, Tec et Doc Lavoisier: Paris, 1999; pp 501–505.
- (20) Tominaga, T.; Guimbertau, G.; Dubourdieu, D. Contribution of benzenemethanethiol to smoky aroma of certain *Vitis vinifera* L. Wines. *J. Agric. Food Chem.* **2003**, *51*, 1373–1376.
- (21) Marchand, S.; de Revel, G.; Bertrand, A. Approaches to wine aroma: release of aroma compounds from reactions between cysteine and carbonyl compounds in wine. *J. Agric. Food Chem.* **2000**, *48*, 4890–4895.
- (22) Tominaga, T.; Dubourdieu, D. Novel method for quantitation of 2-Methyl-3-furanthiol and 2-Furanmethanethiol in wines made from *Vitis vinifera* grape varieties. *J. Agric. Food Chem.* **2006**, *54*, 29–33.
- (23) Tenenhaus, M.; Pagés, J.; Ambroisine, L.; Guinot, C. PLS methodology to study relationships between hedonic judgements and product characteristics. *Food Qual. Prefer.* **2005**, *16* (4), 315–325.
- (24) Ferreira, V.; Fernandez, P.; Escudero, A.; Cacho, J. F.; Pena, C. Investigation on the role played by fermentation esters in the aroma of young Spanish wines by multivariate analysis. *J. Sci. Food Agric.* **1995**, *67* (3), 381–392.
- (25) Fedrizzi, B.; Magno, F.; Moser, S.; Nicolini, G.; Versini, G. Concurrent quantitation of light and heavy sulphur volatiles in wine by headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography/mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2007**, *21*, 707–714.
- (26) Ballester, J.; Dacremont, C.; Le Fur, Y.; Etievant, P. The role of olfaction in the elaboration and use of the Chardonnay wine concept. *Food Qual. Prefer.* **2005**, *16*, 351–359.
- (27) Jaffré, J.; Valentin, D.; Meunier, J.-M.; Siliani, A.; Bertuccioli, M.; Le Fur, Y. The Chardonnay wine olfactory concept revisited: A stable core of volatile compounds, and fuzzy boundaries. *Food Res. Int.* **2011**, *44*, 456–464.
- (28) Schüttler, A.; Friedel, M.; Jung, R.; Rauhut, D.; Darriet, P. Characterizing aromatic typicality of Riesling wines: merging volatile compositional and sensory aspects. *Food Res. Int.* **2015**, *69*, 26–37.
- (29) Dagan, L. Potentiel aromatique des raisins de *Vitis vinifera* L. cv. Petit Manseng et Gros Manseng. Contribution à l'arôme des vins de



pays Côtes de Gascogne. Thesis, Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Montpellier, 2006.

(30) Anocibar Belouqui, A.; Kotseridis, Y.; Bertrand, A. Détermination de la teneur en sulfure de diméthyle dans quelques vins rouges. *J. Int. Sci. Vigne Vin* **1996**, *30*, 167–170.

(31) Pineau, B.; Barbe, J. C.; Van Leeuwen, C.; Dubourdieu, D. Examples of perceptives interactions involved in specific « red-black-berry » aromas in red wines. *J. Agric. Food Chem.* **2009**, *57*, 3702–3708.

(32) Villamor, R.; Ross, C. F. Wine Matrix Compounds affect perception of wine aromas. *Annu. Rev. Food Sci. Technol.* **2013**, *4*, 1–20.

(33) Escudero, A.; Campo, E.; Fariña, L.; Cacho, J.; Ferreira, V. Analytical characterization of the aroma of five premium red wines. Insights into the role of odor families and the concept of fruitiness of wines. *J. Agric. Food Chem.* **2007**, *55*, 4501–4510.

(34) Lytra, G.; Tempere, S.; Zhang, S.; Marchand, S.; De Revel, G.; Barbe, J.-C. Olfactory impact of dimethyl sulfide on red wine fruity esters aroma expression in model solution. *J. Int. Sci. Vigne Vin* **2014**, *48*, 75–85.

(35) Du Plessis, C.; Loubser, G. The bouquet of “late harvest” wine. *Agrochemophysica* **1974**, *6*, 49–52.

(36) Marais, J. Effect of storage time and temperature on the formation of dimethyl sulfide and on white wine quality. *Vitis* **1979**, *18*, 254–260.

(37) Spedding, D. J.; Raut, P. The influence of dimethyl sulfide and carbon disulphide in the bouquet of wines. *Vitis* **1982**, *21*, 240–246.

(38) Swiegers, J.; Pretorius, I. S. Modulation of volatile sulfur compounds by wine yeast. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2007**, *74*, 954–960.

(39) Dubourdieu, D.; Tominaga, T. Polyfunctional Thiol Compounds. In *Wine Chemistry and Biochemistry*. Springer: New York, 2009; pp 275–295.

(40) Bouchilloux, P.; Darriet, P.; Henry, R.; Lavigne-Cruège, V.; Dubourdieu, D. Identification of volatile and powerful odorous thiols in Bordeaux red wine varieties. *J. Agric. Food Chem.* **1998**, *46*, 3095–3099.

(41) Blanchard, L.; Darriet, P.; Dubourdieu, D. Reactivity of 3-mercaptohexanol in red wine: impact of oxygen, phenolic fractions, and Sulfur Dioxide. *Am. J. Enol. Vitic.* **2004**, *55*, 115–120.

(42) Ferreira, V.; Ortin, N.; Escudero, A.; Lopez, R.; Cacho, J. Chemical characterization of the aroma of Grenache rose wines: aroma extract dilution analysis, quantitative determination and sensory reconstitution studies. *J. Agric. Food Chem.* **2002**, *50*, 4048–4054.

(43) Masson, G.; Schneider, R. Key compounds of Provence rosé wine flavor. *Am. J. Enol. Vitic.* **2009**, *60*, 116–122.

(44) Cullere, L.; Escudero, A.; Cacho, J.; Ferreira, V. Gas chromatography-olfactometry and chemical quantitative study of the aroma of six premium quality Spanish aged red wines. *J. Agric. Food Chem.* **2004**, *52*, 1653–1660.

(45) Kolor, M. G. Identification of an important new flavor compound in concord grape: ethyl 3-mercaptopropionate. *J. Agric. Food Chem.* **1983**, *31*, 1125–1127.

(46) Segurel, M. A.; Razungles, A.; Riou, C.; Trigueiro, M. G. L.; Baumes, R. Ability of possible DMS precursors to release DMS during wine aging and in the conditions of heat-alkaline treatment. *J. Agric. Food Chem.* **2005**, *53*, 2637–2645.

(47) Fedrizzi, B.; Magno, F.; Badocco, D.; Nicolini, G.; Versini, G. Aging effects and grape variety dependence on the content of sulfur volatiles in wine. *J. Agric. Food Chem.* **2007**, *55*, 10880–10887.

(48) De Royer Dupré, N.; Schneider, R.; Payan, J. C.; Salançon, E.; Razungles, A. Effects of Vine Water Status on Dimethyl Sulfur Potential, Ammonium, and Amino Acid Contents in Grenache Noir Grapes (*Vitis Vinifera*). *J. Agric. Food Chem.* **2014**, *62*, 2760–2766.

(49) Blanchard, L. Recherches sur la contribution de certains thiols volatils à l'arôme des vins rouges. Etude de leur genèse et de leur stabilité. Thesis, Université de Bordeaux 2, 2000.

(50) Blanchard, L.; Tominaga, T.; Dubourdieu, D. Formation of furfurylthiol exhibiting a strong coffee aroma during oak barrel

fermentation from furfural released by toasted staves. *J. Agric. Food Chem.* **2001**, *49*, 4833–4835.

**Involvement of Dimethyl Sulfide and Several Polyfunctional Thiols in the Aromatic  
Expression of the Aging Bouquet of Red Bordeaux Wines**

Magali Picard<sup>\*1,2</sup>, Cécile Thibon<sup>1,2</sup>, Pascaline Redon<sup>1,2</sup>, Philippe Darriet<sup>1,2</sup>, Gilles de Revel<sup>1,2</sup>  
and Stéphanie Marchand<sup>1,2</sup>

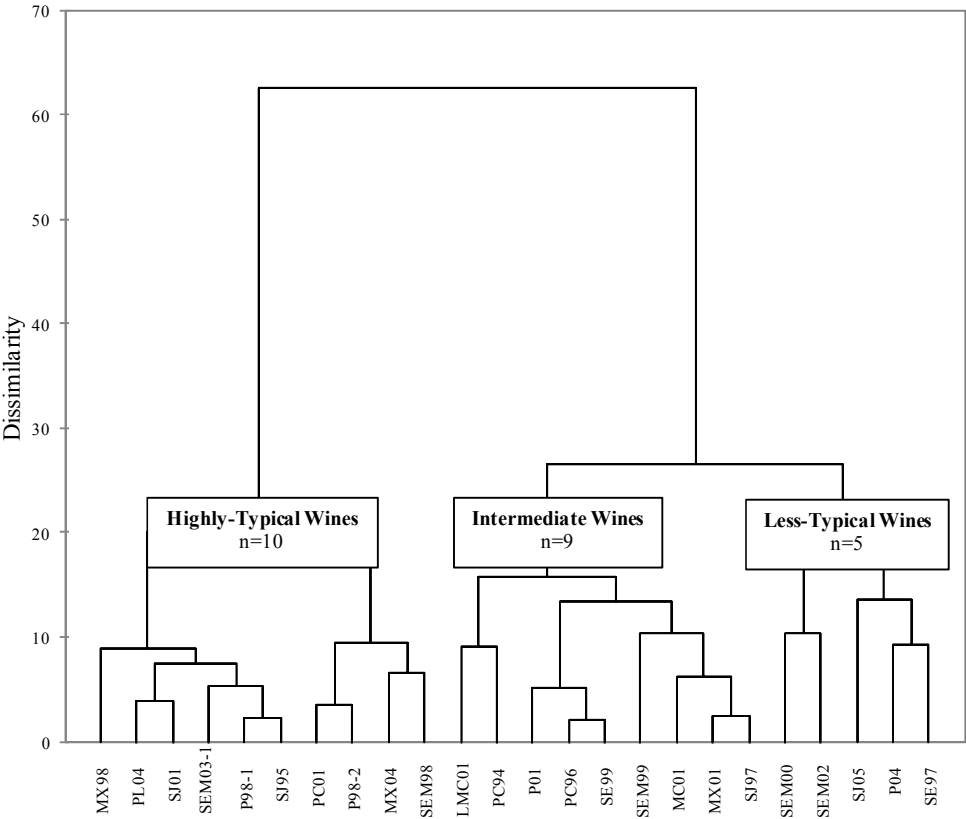
1: Univ. Bordeaux, ISVV, EA 4577 Œnologie, F-33140 Villenave d'Ornon, France

2: INRA, ISVV, USC 1366 Œnologie, F-33140 Villenave d'Ornon, France

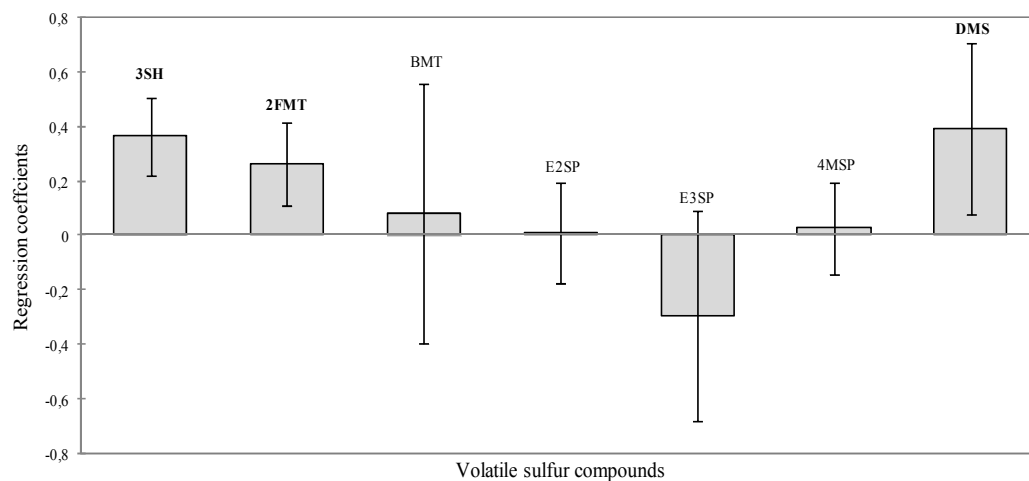
\*corresponding author: [magali.picard@u-bordeaux.fr](mailto:magali.picard@u-bordeaux.fr) ; Tel: +33 (0) 5 57 57 58 41 ; Fax: +33  
(0) 5 57 57 58 13.

**Associated contents.**

**Figure S1.** Hierarchical Cluster Analysis (HCA) of the 24 red Bordeaux wines, according to their typicality belonging to wine aging bouquet concept.



**Figure S2.** Regression coefficients for each volatile compound given by PLS analysis for the two first components and related to the typicality score. Volatile compounds in bold were correlated with aging bouquet typicality.



# Identification of Piperitone as an Aroma Compound Contributing to the Positive Mint Nuances Perceived in Aged Red Bordeaux Wines

Magali Picard,<sup>\*,†,‡</sup> Georgia Lytra,<sup>†,‡</sup> Sophie Tempere,<sup>†,‡</sup> Jean-Christophe Barbe,<sup>†,‡</sup> Gilles de Revel,<sup>†,‡</sup> and Stéphanie Marchand<sup>†,‡</sup>

<sup>†</sup>Univ. Bordeaux, ISVV, EA 4577 Œnologie, F-33140 Villenave d'Ornon, France

<sup>‡</sup>INRA, ISVV, USC 1366 Œnologie, F-33140 Villenave d'Ornon, France

## S Supporting Information

**ABSTRACT:** Although a sensory definition of the aging bouquet of red Bordeaux wines was recently established, its chemical transcription has only partially been elucidated. A multiple-step approach, combining sensory evaluations of red Bordeaux wines and aromatic reconstitutions of wine extract fractions, was used to identify the molecular markers involved. One wine with a high aging-bouquet score and a mint nuance has received particular attention. Various reconstitution and omission tests highlighted the contribution of two specific fractions to the intensity of the perception of mint aroma. Gas chromatography coupled to olfactometry and mass spectrometry was applied to the targeted fractions to identify molecular marker(s) responsible for the mint nuance in fine red Bordeaux wines. A similar analytical process was applied to selected fractions of essential oils presenting mint odors to characterize them and interpret the mass spectrometry data. This approach resulted in the detection of piperitone, a monoterpene ketone that, to the best of our knowledge, was reported for the first time as a contributor to the positive mint aroma of aged red Bordeaux wines.

**KEYWORDS:** piperitone, mint aroma, wine aging bouquet, red Bordeaux wines, aromatic reconstitutions

## INTRODUCTION

Quality is the property of wine showing marked aromatic and flavor complexity, subtlety, harmony, and development associated with a distinct aroma.<sup>1</sup> During the tasting of a fine, old wine, the aromas generated in the glass are intertwined in an intimate, complex manner, expressing the fragrance of the aging bouquet. This aging bouquet, which develops during bottle storage through a complex transformation process, may result in a broad palette of nuances. Among these, undergrowth, truffle, toasted, spicy, licorice, mint, and fresh red- and black-berry fruit descriptors were recently identified as particularly defining its olfactory representation for red Bordeaux wines.<sup>2</sup>

In a previous study,<sup>3</sup> a targeted chemical approach focusing on volatile sulfur compounds revealed the role played by dimethyl sulfide, 2-furanmethanethiol, and 3-sulfanyhexanol as molecular markers of the typicality of the wine aging bouquet of red Bordeaux wines. More precisely, it was shown that these compounds contributed to its undergrowth, truffle, and empyreumatic nuances. However, no chemical information was previously available concerning the other sensory properties of the aging bouquet of red Bordeaux wines.

As the aromatic signature of wine results in a complex mixture of odorants, the identification of key molecules responsible for its subtle nuances remains quite difficult.<sup>4</sup> Significant advances in the understanding of differences in aroma between wine types have been achieved thanks to gas chromatography coupled to olfactometry (GC–O), often coupled with careful quantitative analysis of the aroma-active compounds and knowledge of aroma threshold values.<sup>5–9</sup> Although useful in characterizing aroma compounds, GC–O

may not be relevant for extrapolating the sensory contribution of an aroma compound to a wine sample.<sup>10</sup> This is due to the fact that GC–O analysis evaluates the aroma of individual compounds, separating them from the entirety of the wine matrix, and thus fails to take into account the interaction effects between aroma compounds.<sup>11,12</sup> Consequently, reconstitution experiments represent a significant breakthrough in modern flavor research, providing confirmation of odorant identification and quantitation experiments, to ascertain whether all contributing compounds have been detected.<sup>13–15</sup> Finally, they make it possible to understand how sensory interactions between these aromatic compounds modify the overall perception of wine aroma.<sup>16–18</sup>

This study was designed to characterize new contributor(s) among the remaining unknown odorants associated with the main aromas defining the aging bouquet of red Bordeaux wines.<sup>2</sup> A multiple-step approach combined sensory descriptive analysis of wines, aromatic reconstitutions of wine extract fractions, and GC–O and GC–MS analyses targeting fractions of interest. In particular, this strategy was applied to a wine with a high aging-bouquet typicality score and a perceptible mint nuance. To facilitate data interpretation and chemical identification, selected aromatic wine fractions were analyzed in parallel with their homologues obtained from essential oils presenting mint odor.

**Received:** October 6, 2015

**Revised:** December 21, 2015

**Accepted:** December 23, 2015

**Published:** January 6, 2016

**Table 1.** Mean Typicality Scores ( $\pm$  SD) of Wine Aging Bouquet and Mean Intensities ( $\pm$  SD) of Aromatic Descriptors for the Four Red Bordeaux Wines Studied, Given by Wine Professionals

wine	appellation	vintage	typicality score (mean values $\pm$ SD)	aromatic intensity scores (mean values $\pm$ SD)						
				undergrowth	truffle	licorice	mint	spicy	toasted	fresh red- and black-berry fruit
1	Margaux	2004	7.2 $\pm$ 0.5	4.7 $\pm$ 1.1	3.6 $\pm$ 1.3	5.2 $\pm$ 1.2	5.1 $\pm$ 0.7	5.2 $\pm$ 0.9	4.5 $\pm$ 0.8	3.2 $\pm$ 1.1
2	Pomerol	1998	6.0 $\pm$ 0.5	5.3 $\pm$ 1.2	4.0 $\pm$ 1.9	3.8 $\pm$ 2.0	3.3 $\pm$ 1.4	5.4 $\pm$ 2.1	3.4 $\pm$ 1.5	1.9 $\pm$ 1.0
3	Pomerol	2004	4.6 $\pm$ 1.1	4.9 $\pm$ 2.0	2.7 $\pm$ 1.7	4.6 $\pm$ 2.2	4.1 $\pm$ 1.2	3.5 $\pm$ 2.0	4.7 $\pm$ 2.3	3.7 $\pm$ 2.2
4	Pomerol	2012	2.0 $\pm$ 0.8	2.9 $\pm$ 0.6	1.6 $\pm$ 0.9	3.4 $\pm$ 1.3	2.7 $\pm$ 1.0	4.5 $\pm$ 1.5	5.6 $\pm$ 2.0	6.0 $\pm$ 1.4

## MATERIALS AND METHODS

**Chemicals and D,L-Piperitone Reference Compound.** Dichloromethane (99.9%) was supplied by VWR Chemicals (Fontenay-sous-Bois, France) and absolute ethanol (99.9%) by Merck (Fontenay-sous-Bois, France). Water was obtained from a Milli-Q purification system (Millipore, Saint-Quentin-en-Yvelines, France). Sodium sulfate (99%) was supplied by Merck. The racemic D,L-piperitone reference compound [i.e., D,L-3-methyl-6-(1-methylethyl)-2-cyclohexen-1-one, 92% purity, CAS Registry No. 89-81-6] was provided by Chemos (Regenstauf, Germany) and D-camphor (97%) by Merck.

**Wines.** D,L-Piperitone was quantitated in 15 commercial red wines from different Bordeaux appellations and several vintages between 1994 and 2012. Four of these wines were selected for the aroma reconstitution study. Their characteristics (appellation, vintage, and aging-bouquet typicality score) are listed in Tables 1 and 7.

**Essential Oils.** Two essential oils were selected for their characteristic mint odor and freshness, both members of the mint (Lamiaceae) family, namely, wild mint (*Mentha arvensis* L.) and peppermint (*Mentha piperita* L.). These oils were purchased from Pranarôm International (Ghislenghien, Belgium).

**Extraction. Aromatic Reconstitution Study.** One hundred milliliter samples of each wine were extracted three times at room temperature (20 °C) using 10, 5, and 5 mL of dichloromethane with magnetic stirring (700 rpm) for 5 min each. The organic phases were separated in a funnel, collected, dried over sodium sulfate, and concentrated under a nitrogen flow (approximately 100 mL/min) to obtain a 250  $\mu$ L wine extract.

**Identification of Aroma Compounds.** One hundred milliliter samples of essential oil solutions [125  $\mu$ L in 100 mL of a hydro-alcoholic solution, 12% (v/v)] were extracted using the process previously described for the aromatic reconstitution study. For wine extraction, a 500 mL sample of wine 1 was extracted three times at room temperature (20 °C) using 80, 80, and 50 mL of dichloromethane with magnetic stirring (700 rpm) for 10 min each. The organic phases were separated in a funnel, collected, dried over sodium sulfate, and concentrated, first to  $\sim$ 3 mL using a Laborator 4010 rotary evaporator (Heidolph, Schwabach, Germany) and then under a nitrogen flow to yield a final volume of 1.25 mL.

**Aromatic Raw Extract Fractionation.** The extract fractionation process was optimized by Pineau<sup>19</sup> and then adapted by Lytra et al.<sup>17,20</sup> Reverse-phase liquid chromatography was performed on each type of organic extract (i.e., wine or essential oil extracts) using a Nova-Pak C<sub>18</sub> column (300 mm  $\times$  3.9 mm internal diameter, 4  $\mu$ m, Waters, Saint-Quentin, France). LC fractionation was conducted using an L-6200A pump (Merck-Hitachi) and a manual injector. Chromatographic conditions were as follows: flow rate of 0.5 mL/min and injection volume of 250  $\mu$ L. The linear program gradient involved water as phase A and ethanol as phase B. After an initial 0–2 min step at 0% B, 100% B was linearly reached within 50 min. An automated fraction collector was connected to the end of the column, and 1 mL of eluted solvent was collected every 2 min. Twenty-five fractions bearing various aromas were obtained in a dilute alcohol solution. For aromatic reconstitutions, selected fractions were added individually or blended together to reproduce the initial concentrations in the original wines. The alcohol content was adjusted to obtain a final ethanol level of 12% (v/v).

**Aromatic Fraction Re-extraction.** Each fraction of interest was diluted in ultrapure water to obtain 12% ethanol (v/v) and re-extracted three times with 1 mL of dichloromethane (stirring for 5 min for each extraction at 700 rpm). Organic layers were combined, dried over sodium sulfate, and concentrated under a nitrogen flow to a final volume of 250  $\mu$ L before GC–O and GC–MS analyses.

**Sensory Analyses. Sensory Conditions.** Sensory analyses were performed as described by Martin and de Revel.<sup>21</sup> Samples (wines and aromatic reconstitutions) containing  $\sim$ 50 mL of liquid were orthonasally evaluated in a dedicated room in individual booths. Wine samples were presented at 18 °C, using a three-digit code in covered ISO glasses (NF EN ISO 8589:2007). The presentation order was randomized among the panelists in a latin square arrangement.

**Wine Tasting Session.** The wine tasting session was performed as previously described by Picard et al.<sup>2</sup> A panel of 13 wine professionals (panel 1) was recruited (four women and nine men, age range of 30–70 years, mean age of 42 years). They were French native speakers, consumed wine regularly, worked in the Bordeaux area, and had considerable experience in tasting Bordeaux wines. They were informed about the context of the study but were not given prior common training.

During the first session, a typicality task was performed, as previously described.<sup>2</sup> The following instructions were given: “Imagine that you have to explain the aging bouquet of red Bordeaux wines to someone. For each wine tasted, please answer the following question: do you think this wine is a good or a poor example of reductive aging bouquet?” Panelists answered on a 10 cm unstructured scale, ranging from “poor example” on the left to “good example” on the right. The distance between the left end and the score mark made by each wine professional was measured and converted into a figure between 0 and 10, corresponding to “the typicality score”.

After a 15 min break, each wine was subjected to sensory profiling to evaluate the intensity of seven aromatic descriptors previously identified as being most representative of a typical aging bouquet: undergrowth, truffle, toasted, licorice, mint, spicy, and fresh red- and black-berry fruit.<sup>2,3</sup> The panelists rated the intensity of these descriptors in each sample on a 10 cm unstructured scale, ranging from “odor not perceived” on the left to “very intense” on the right. The distance between the left end and the score mark made by each wine professional was measured and converted into a score between 0 and 10, indicating the sensory intensity of the corresponding aroma attribute.

The good performance of judges of panel 1 was assessed and confirmed by their ability to reproduce the same classification of two sets of five wines perceived as either good or poor examples of the aging-bouquet aroma over a 10 month period.<sup>2</sup>

**Selection of Fractions.** Four wine professionals from panel 1 then used free vocabulary to describe the overall aromas of wines 1–3, as well as the aromas of the 25 fractions obtained from each wine. The aim of this phase was to identify and select the fractions most representative of the aromas of these wines prior to composing the aromatic reconstitutions.

**Aromatic Reconstitution Experiments.** A panel of 18 judges (panel 2) was recruited (10 women and 8 men, age range of 22–50 years, mean age of 30 years). All panelists belonged to the enology research laboratory staff at ISVV of Bordeaux University.



The first two sessions consisted of discriminative tests. Triangular tests were conducted using various aromatic reconstitution samples (NF EN ISO 4120:2007). All the discriminative tests were duplicated.

The next two sessions consisted of descriptive tests. No training session was provided, but the panelists were familiarized with the aromatic descriptors by smelling reference solutions at the beginning of each experiment (Table S1) and also instructed in the use of the intensity scale. The various aromatic reconstitutions were presented to the panelists at 20 °C, using three-digit coded, covered, black wine glasses, in isolated booths in a dedicated room (ISO 8589:2007). Sensory profiles of aromatic reconstitutions for undergrowth, truffle, toasted, licorice, mint, spicy, and fresh red- and black- berry fruit aroma were evaluated on a 10 cm unstructured scale, ranging from "odor not perceived" on the left to "very intense" on the right. All the descriptive tests were duplicated.

**Sensory Impact of D,L-Piperitone. Aromatic Reconstitution.** This experiment was conducted using wine 1 only. After fractionation of the wine extract, several aromatic reconstitutions were prepared, including and/or omitting selected fractions. The D,L-piperitone reference compound was added to one of the omission samples. Total aromatic reconstitution (TAR), total aromatic reconstitution without fractions 16 and 17 (TAR – [F16 + F17]), and total aromatic reconstitution without fractions 16 and 17 but supplemented with D,L-piperitone at the concentration assayed in these selected fractions (TAR – [F16 + F17] + piperitone) were compared. The sensory profiles of these aromatic reconstitutions were evaluated by panel 2 for the mint aromatic descriptor, using a 10 cm unstructured scale, ranging from "odor not perceived" on the left to "very intense" on the right.

**Ranking Test.** This experiment was conducted using a wine without mint aroma. The impact of adding D,L-piperitone on the perceived intensity of the mint aroma was determined using an ascending procedure (125, 250, 500, 1000, and 2000 ng/L) in a predefined order according to NF ISO 8587:2006.

**Gas Chromatography–Olfactometry Analysis.** GC–O analysis was performed on an HP-4890 instrument (Agilent Technologies, Palo Alto, CA) equipped with an olfactometry port (SGE, Victoria, Australia). A 2  $\mu$ L aliquot of each re-extracted raw extract of the fraction of interest was injected on both a BP-21 polar capillary column (50 m  $\times$  0.32 mm, 0.25  $\mu$ m film thickness, SGE, Courtaboeuf, France) and an HP5 nonpolar capillary column (30 m  $\times$  0.25 mm, 0.25  $\mu$ m film thickness; Agilent Technologies, Courtaboeuf, France). The carrier gas was hydrogen 5.5 (Linde, Toulouse, France) with a column-head pressure of 15 psi. The oven temperature was programmed at 40 °C (1 min) and then increased to 220 °C at a rate of 3 °C/min (final isotherm for 20 min). To prevent nose dehydration, the gas flow was combined with humidified N<sub>2</sub> (Linde) on entry to the olfactometry port. Four judges from panel 2 were selected on the basis of their availability, sensitivity, and ability to recognize the aromas of the descriptors studied. They were familiar with the GC–O instrument. To avoid the tiring effects of a long olfactory session, each judge performed four 1 h GC–O sessions on different days. In addition, each daily sensory session was divided into two 30 min periods, separated by a 2 h break. Assessors were asked to give a free verbal description of each odor perceived, even if they did not recognize it. Linear retention indices (LRI) for odoriferous zones were obtained by simultaneous injection of samples and a series of alkanes (C<sub>8</sub>–C<sub>20</sub>, Sigma-Aldrich, St Quentin Fallavier, France), according to the procedure described by Kovats.<sup>22</sup>

**Gas Chromatography–Mass Spectrometry analysis.** GC-MS analyses were carried out on two different GC-MS systems: an HP 5890N gas chromatograph (Agilent Technologies, Palo Alto, CA) coupled to an HP 5972 quadrupole mass spectrometer, and equipped with a BP-21 polar capillary column (50 m  $\times$  0.32 mm, 0.25  $\mu$ m film thickness, SGE, Courtaboeuf, France) and an HP 6890N gas chromatograph (Agilent Technologies, Palo Alto, USA) coupled to HP 5973i quadrupole mass spectrometer, and equipped with an HP5 nonpolar capillary column (30 m  $\times$  0.25 mm, 0.25  $\mu$ m film thickness, Agilent Technologies, Palo Alto, USA). In both cases, 2  $\mu$ L organic extract was injected and injector temperature was maintained at 250 °C. The oven temperature was raised from 40 °C (1 min) to 220 °C at

a rate of 3 °C/min (final isotherm for 20 min). Electron ionization detection (70 eV) was used in full-scan ( $m/z$  from 40 to 300 amu) and single ion monitoring (SIM) modes. MS data were recorded and processed using the Chemstation software (version B04.03) from Agilent Technologies. The NIST 2011 MS online library (Gaithersburg, MD, USA) was used to assist in chemical identification. In wine, D,L-piperitone detection and identification were carried out in SIM mode and by following the six characteristic ions of the reference MS spectrum at  $m/z$ : 82, 95, 110, 124, 137, and 152 amu. As for odoriferous zones, linear retention indices (LRI) were obtained by simultaneous injection of samples and a series of alkanes (C<sub>8</sub>–C<sub>20</sub>, Sigma-Aldrich).

**Quantitation of D,L-Piperitone by HS-SPME–GC–MS.** D,L-Piperitone was quantitated by headspace-solid-phase microextraction coupled to gas chromatography–mass spectrometry (HS-SPME–GC–MS), according to the method developed by Antalick et al.<sup>23</sup> with slight modifications. A 5 mL wine sample was added to a 20 mL headspace vial containing 3 g of sodium chloride and 5 mL of deionized water and spiked with 20  $\mu$ L of internal standard D-camphor (1 mg/L in an alcoholic solution). Extractions were performed using fiber coated with carboxen-polydimethylsiloxane-divinylbenzene (CAR-PDMS-DVB, 50/30  $\mu$ m  $\times$  1 cm) (Supelco, Bellefonte, PA). The operating extraction procedure consisted of swirling the vial at 500 rpm for 10 min at 40 °C, then inserting the fiber into the headspace for 30 min at 40 °C as the solution was swirled again, and at last transferring the fiber to the injector for desorption at 250 °C for 1 min. Chromatographic analyses were conducted using an HP 5890N system (Hewlett-Packard, Agilent Technologies) coupled to an HP 5972 quadrupole mass spectrometer, equipped with a Gerstel MPS2 autosampler (Gerstel GmbH, Mulheim, Germany) and a BP21 capillary column (50 m  $\times$  0.32 mm, 0.25  $\mu$ m film thickness; SGE, Courtaboeuf, France). The carrier gas was helium N55 (Linde) with a column head pressure of 8 psi. The oven temperature was increased from 40 °C (1 min) to 220 °C at a rate of 3 °C/min (final isotherm for 20 min). The MS source temperature was set at 280 °C. D,L-Piperitone was detected in SIM mode with its three main MS fragment ions at  $m/z$  82, 95, and 110, and the internal standard D-camphor was identified with ions at  $m/z$  81 and 108. On the basis of the best measured signal-to-noise ratio, the ions chosen for quantitation were those at  $m/z$  82 and 108 for D,L-piperitone and the internal standard, respectively. Each wine was analyzed in duplicate.

**Statistical Analysis.** The results of all triangular tests were statistically analyzed, on the basis of the binomial law corresponding to the distribution of answers in this type of test (NF EN ISO 4120:2007).

For the sensory profile tests performed on (i) the set of four wines and (ii) the aromatic reconstitutions, the descriptor intensities were mean-centered per panelist and scaled to unit variance. Wilcoxon nonparametric statistical tests (paired wine sample comparisons) or Friedman nonparametric statistical tests (multiple wine sample comparisons using the Nemenyi pairwise procedure) were performed. The statistically significant level was set at 5% ( $p$  value < 0.05). Pearson product-moment correlations were also computed among typicality, aromatic intensity ratings, and aroma compound concentrations, at an  $\alpha$  = 0.05 significance level.

The ranking test results were analyzed using the Page method (NF ISO 8587:2006), with the following formula for calculating factor  $L$ :  $L = R_1 + 2R_2 + 3R_3 + \dots + pR_p$ , where  $R_1$  is the sum of the series for the sample with the lowest concentration of D,L-piperitone and  $R_p$  is the sample with the highest concentration of D,L-piperitone. The significance level was determined using the formula

$$L' = \frac{12L - 3j \times p(p+1)^2}{p(p+1)\sqrt{j(p-1)}}$$

where  $p$  is the number of samples and  $j$  is the number of panelists. The statistically significant level was set at 5% ( $L' > 1.64$ ).

All statistical analyses were conducted using XLSTAT version 17.1 (Addinsoft, Paris, France).

## RESULTS AND DISCUSSION

**Professional Wine Tasting.** Among the 15 red Bordeaux wines assessed, only four were selected for the aromatic reconstitution study. They were chosen according to differences in their aromatic profiles and aging-bouquet typicality scores (data for the aromatic profiles of the nonchosen wines not shown). The initial aim of the first tasting conducted by panel 1 was to score these four selected wines according to their aging-bouquet typicality, and the results of the sensory profiles are listed in Table 1. Wines 1 and 2 were considered by the tasting panel as the best examples of the wine-aging bouquet with the highest typicality score (mean value  $\pm$  SD,  $7.2 \pm 0.5$  and  $6.0 \pm 0.5$ , respectively;  $p$  value  $< 0.05$ ). Some differences in their aromatic profiles were also observed, with the highest intensities of undergrowth descriptor for wines 2 and 3 (mean value  $\pm$  SD,  $5.3 \pm 1.2$  and  $4.9 \pm 2.0$ , respectively;  $p$  value  $< 0.05$ ), whereas wine 1 presented the most intense licorice and mint notes (mean value  $\pm$  SD,  $5.2 \pm 1.1$  and  $5.1 \pm 0.7$ , respectively;  $p$  value  $< 0.1$ ). Moreover, wine 4, the youngest wine in the selected set, was scored the least typical wine-aging bouquet (mean value  $\pm$  SD,  $2.0 \pm 0.8$ ), with the most intense fruity and toasted notes (mean value  $\pm$  SD,  $6.0 \pm 1.4$  and  $5.6 \pm 2.0$ , respectively;  $p$  value  $< 0.01$ ). The perceptual difference among wines was conclusive, as our aim was to trace these olfactory differences in the relevant aromatic fractions and their subsequent impact on the overall perception of the corresponding aromatic reconstitutions.

**Selection of Key Fractions.** Because of its low typicality score and young age, which obviously excluded it as a good example of aging bouquet, wine 4 was not considered relevant for selecting the representative aromatic fractions, so only wines 1–3 were included in this step. Four wine tasters from panel 1 used direct olfaction to assess the aromatic characteristics of the wines and the 25 fractions extracted from wines 1–3. As previously established,<sup>16,17</sup> the olfactory description of each wine confirmed that the fractionation methodology retained the characteristics of the overall wine aroma. As expected, fruity characteristics were mainly found in fractions 17–22, confirming published data.<sup>16,17</sup> Moreover, in wines 2 and 3, toasted notes were clearly perceived in fractions 6–10 (wine 2) and 6–12 (wine 3), whereas spicy nuances were perceived in fraction 16. With regard to wine 1, the mint character detected in its overall aroma was intensely perceived in fractions 16 and 17 (Table 6).

Furthermore, the olfactory description of the overall aroma of the three wines considered included a broad palette of aromatic notes. This aromatic complexity was also reflected in fractions 16 and 17, as several different attributes were generated to describe them. This indicated the importance of fractions 16 and 17 in the overall perception of wine aroma and, more precisely, in the aromatic complexity and balance that defines wine aging-bouquet typicality.<sup>2</sup>

**Sensory Impact of Fractions 16 and 17 on Overall Aroma Perception.** Differences between hydroalcoholic solutions of total reconstituted aroma extracts (TARs) and total aromatic reconstitutions without fraction 16 and/or fraction 17 (TAR – [F16], TAR – [F17], and TAR – [F16 + F17]) were tested orthonasally in triangular tests by panel 2. Results revealed that, for all wines considered, the TAR was judged to be significantly different from partial aromatic reconstitutions TAR – [F17] and TAR – [F16 + F17], at a significance level of 1% (Table 2). The impact of omitting

**Table 2. Triangular Tests Evaluating Various Aromatic Reconstitutions in 12% (v/v) Hydroalcoholic Solutions with and without Fractions 16 and 17**

		wine 1	wine 2	wine 3	wine 4
TAR <sup>a</sup>	TAR – [F16]	ns	*	ns	**
TAR	TAR – [F17]	***	**	**	***
TAR	TAR – [F16 + F17]	***	**	***	***

<sup>a</sup>Total aromatic reconstitution, ns: No significant difference, \*: at the 5% significance level, \*\*: at the 1% significance level, \*\*\*: at the 0.1% significance level.

fraction 16 only on overall aroma perception was less marked, as no significant differences were observed between the total aromatic reconstitution and the partial aromatic reconstitutions TAR – [F16] for wines 1 and 3 (Table 2). Furthermore, swapping these two fractions from one aromatic reconstitution to another also impacted the overall aroma perception (Table 3). Indeed, the total aromatic reconstitutions of wines 2 and 3

**Table 3. Triangular Tests Evaluating Two Aromatic Reconstitutions in 12% (v/v) Hydroalcoholic Solutions When Fractions 16 and 17 Were Swapped between Them**

		wines	differences observed
TAR <sub>2</sub> <sup>a</sup>	(TAR – [F16 + F17]) <sub>2</sub> + [F16 + F17] <sub>3</sub> <sup>b</sup>	2 and 3	***
TAR <sub>3</sub> <sup>c</sup>	(TAR – [F16 + F17]) <sub>3</sub> + [F16 + F17] <sub>2</sub> <sup>d</sup>	2 and 3	***

<sup>a</sup>Total aromatic reconstitution of wine 2. <sup>b</sup>Total aromatic reconstitution of wine 2 without fractions 16 and 17 and supplemented with fractions 16 and 17 taken from fractionation of the wine 3 extract. <sup>c</sup>Total aromatic reconstitution of wine 3. <sup>d</sup>Same as footnote <sup>b</sup> with the omission of F16 and F17 in TAR 3 followed by supplementation with F16 and F17 taken from fractionation of the wine 2 extract. <sup>e</sup>At the 0.1% significance level.

(TAR<sub>2</sub> and TAR<sub>3</sub>, respectively) were perceived as being significantly different from the corresponding total aromatic reconstitutions where fractions 16 and 17 had been switched between the two wines (i.e., TAR – [F16 + F17]<sub>2</sub> + [F16 + F17]<sub>3</sub> for wine 2 and TAR – [F16 + F17]<sub>3</sub> + [F16 + F17]<sub>2</sub> for wine 3) (Table 2). According to these results, we concluded that fractions 16 and 17 impacted the overall aroma expression of the TAR and played a key role in the specific properties of the wine sensory profile.

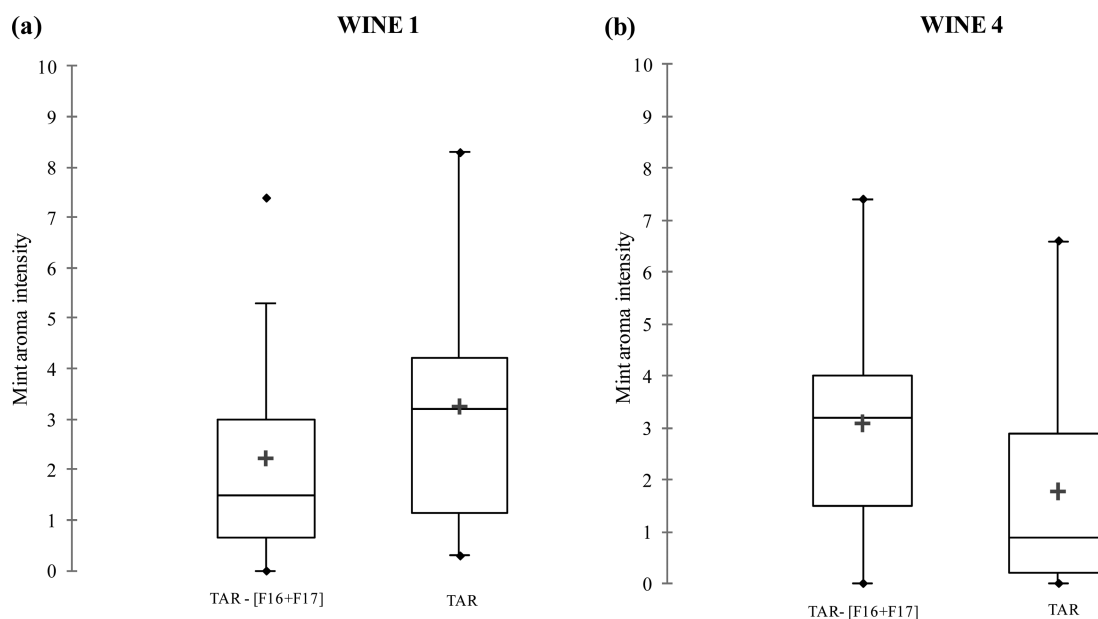
**Contribution of Fractions 16 and 17 to the Mint Aromatic Note.** As wines 1 and 4 were the two most contrasted wines, both for aging-bouquet typicality ( $p$  value  $< 0.001$ ) and mint intensity scores ( $p$  value  $< 0.01$ ), the impact of omitting fractions 16 and 17 on the aromatic profile of the two wines was evaluated (Table 4). Irrespective of the relevance of the aromatic reconstitution approach, the results showed that it did not perfectly account for the intensity of the aromatic descriptors initially perceived in wines, as the intensities were less intense in TAR than in wines. It was probably due to some loss of aroma compounds during the extraction phase. However, a comparison of total (TAR) and partial aromatic reconstitutions (TAR – [F16 + F17]) revealed a significant difference in the intensity of the “mint” aromatic descriptor (Figure 1), whereas this omission did not significantly impair the intensities of the other aromatic descriptors (data not shown). Nevertheless, the omission of these two fractions



**Table 4. Aromatic Reconstitutions in 12% (v/v) Hydroalcoholic Solutions Evaluated during Sensory Profiling**

sensory profiles	aromatic reconstitutions	wine samples
with fractions omitted	TAR <sup>a</sup> and TAR – [F16 + F17]	1 and 4
with swapping fractions between aromatic reconstitutions	TAR <sub>1</sub> and (TAR – [F16 + F17]) <sub>1</sub> + [F16 + F17] <sub>4</sub> <sup>b</sup> TAR <sub>4</sub> and (TAR – [F16 + F17]) <sub>4</sub> + [F16 + F17] <sub>1</sub> <sup>c</sup>	1 and 4

<sup>a</sup>Total aromatic reconstitution. <sup>b</sup>Total aromatic reconstitution of wine 1 without fractions 16 and 17, supplemented with fractions 16 and 17 from wine 4. <sup>c</sup>Total aromatic reconstitution of wine 4 without fractions 16 and 17, supplemented with fractions 16 and 17 from wine 1.



**Figure 1.** Distribution of mint descriptor intensities in aromatic reconstitutions made from wines (a) 1 and (b) 4. Abbreviations: TAR, total aromatic reconstitution; TAR – [F16 + F17], total aromatic reconstitution without fractions 16 and 17. Box plots showing median, upper and lower quartile, vertical bars showing minimal and maximal values; + represents the mean value.

**Table 5. Effect of Swapping Fractions 16 and 17 on the Mean Intensities ( $\pm$ SD) of the Mint Descriptor in Aromatic Reconstitutions of Wines 1 and 4**

	TAR <sub>1</sub> <sup>a</sup>	(TAR – [F16 + F17]) <sub>1</sub> + [F16 + F17] <sub>4</sub> <sup>b</sup>	<i>p</i> value	TAR <sub>4</sub>	(TAR – [F16 + F17]) <sub>4</sub> + [F16 + F17] <sub>1</sub> <sup>c</sup>	<i>p</i> value
mint intensity	3.2 $\pm$ 1.1	2.9 $\pm$ 1.0	ns <sup>d</sup>	1.8 $\pm$ 0.9	2.5 $\pm$ 0.7	0.004 <sup>e</sup>

<sup>a</sup>Total aromatic reconstitution. <sup>b</sup>(TAR – [F16 + F17])<sub>1</sub> + [F16 + F17]<sub>4</sub>, total aromatic reconstitution of wine 1 without fractions 16 and 17, supplemented with fractions 16 and 17 from wine 4. <sup>c</sup>(TAR – [F16 + F17])<sub>4</sub> + [F16 + F17]<sub>1</sub>, total aromatic reconstitution of wine 4 without fractions 16 and 17, supplemented with fractions 16 and 17 from wine 1. <sup>d</sup>Not significant <sup>e</sup>*p* value < 0.01.

impacted the two partial reconstitutions in different ways. For wine 1, partial aromatic reconstitution (TAR – [F16 + F17]) produced a significantly lower intensity score for the mint note compared to TAR (from 3.2  $\pm$  0.8 to 2.2  $\pm$  1.0; *p* value < 0.05) (Figure 1a). However, the opposite effect was observed in wine 4, because the mint intensity increased when these two fractions were absent (from 1.8  $\pm$  0.8 to 3.1  $\pm$  0.9; *p* value  $\leq$  0.001) (Figure 1b).

Furthermore, a comparison of the sensory profiles of the TARs of wines 1 and 4 with their TARs when fractions 16 and 17 had been swapped [TAR<sub>1</sub> vs (TAR – [F16 + F17])<sub>1</sub> + [F16 + F17]<sub>4</sub> and TAR<sub>4</sub> vs (TAR – [F16 + F17])<sub>4</sub> + [F16 + F17]<sub>1</sub>] did not reveal any significant modification in perceived mint aroma in wine 1 (Table 5). On the contrary, replacing fractions 16 and 17 of wine 4 with homologous fractions from wine 1 significantly increased the intensity of the minty notes [*p* value < 0.01 (Table 5)].

It is also important to highlight that the mint aroma was perceived as being less intense in TAR<sub>1</sub> and TAR<sub>4</sub> than in the corresponding wine (Table 4 and Figure 1). Overall, these

results suggested that fractions 16 and 17 contributed to the mint aroma in wines but were also specific to each wine. It was noteworthy that whereas the overall aroma of wine 1 was dominated by a minty character (Table 4), eliminating fractions 16 and 17 significantly decreased the intensity of this descriptor. Interestingly, substituting fractions 16 and 17 from wine 4 with equivalent fractions from wine 1 in the TAR of wine 4 led to a significant increase in the perception of its minty note (*p* value = 0.004), although wine 4 was not initially judged to have an intense minty aroma (Table 4).

These findings suggested that these two fractions presented specific chemical features in each wine and should be considered important contributors to the mint characteristics of red Bordeaux wines.

**GC–O Characterization of a Mint Odoriferous Zone in Selected Wine Extract Fractions.** Wine 1 achieved a high aging-bouquet typicality score with a perceptible mint nuance (Table 1). In addition, fractions 16 and 17 extracted from this wine were shown to make a meaningful contribution to its mint aroma. To characterize the compound(s) associated with this

**Table 6.** GC–O Analysis of Fractions 16 and 17 of Wine 1, with Odoriferous Zones (OZ) and Corresponding LRI<sup>a</sup> Identified on Polar (BP21) and Nonpolar (HP5) Columns

polar column (BP21)				nonpolar column (HP5)			
LRI	fraction 16 <sup>b</sup>	fraction 17 <sup>c</sup>	OZ	LRI	fraction 16 <sup>b</sup>	fraction 17 <sup>c</sup>	OZ
1698	peppermint	peppermint, fresh	OZ1	1248	<i>d</i>	peppermint, spicy, fresh, anise	OZ1
				1250	vegetal, peppermint, fresh	fresh, anise	OZ1
1706	peppermint, spicy	<i>d</i>		1276	<i>d</i>	menthol, fresh	OZ2
1714	anise	anise		1593	eucalyptus, fresh	<i>d</i>	OZ3

<sup>a</sup>Linear retention index. <sup>b</sup>Aromatic descriptors generated by the panel of four assessors during GC–O sessions of fraction 16. <sup>c</sup>Aromatic descriptors generated by the panel of four assessors during GC–O sessions of fraction 17. <sup>d</sup>No odorant compound detected.

mint note, these two fractions were further analyzed. Following dichloromethane re-extraction, the corresponding concentrated extract was injected both on polar (BP21) and nonpolar (HP5) capillary columns. Odoriferous zones associated with a mint aromatic note were more specifically analyzed by GC–O.

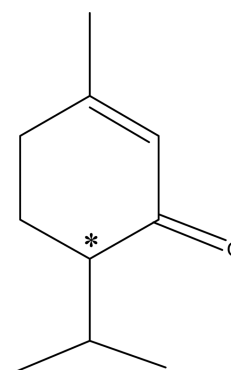
On the polar capillary column, a strong odoriferous zone (OZ1) was perceived in either fraction 16 or 17 between 1698 and 1714 LRI (Table 6). This zone presented an odor described as “peppermint” and “anise”. The same OZ was identified in both fractions using the HP5 nonpolar capillary column, between 1248 and 1250 LRI (Table 6). Two other odoriferous zones were also detected with this capillary column: OZ2, described as “menthol and fresh”, perceived in fraction 17 centered at 1276 LRI, and OZ3, with a fresh eucalyptus note, identified in fraction 16 centered at 1593 LRI (Table 6).

OZ1 seemed particularly interesting, as it was detected in both F16 and F17 with two capillary columns presenting different polarities. Hence, in the following steps of this study, we decided to focus on identifying the aromatic compound associated with this odoriferous zone, using GC–MS analysis.

**Identification of *D,L*-Piperitone in the Selected Fractions of Red Bordeaux Wine 1.** F16 and F17 extracts from wine 1 were analyzed in GC–MS on BP21 and HP5 columns in full-scan mode. However, no significant chromatographic peak associated with the corresponding LRI range of OZ1 was found in either fraction.

Consequently, extracts of fractions 16 and 17 from the two essential oils were analyzed under the same conditions. We postulated that, if an odor-active zone homologous to OZ1 were detected in these fractions, the related aroma compound was probably present in the essential oils at higher concentrations than in wine and should, thus, be more easily identified.

The same OZ1 exhibiting the same aroma characteristics was detected at similar LRI values in both fractions 16 and 17 of the two essential oils studied, under both capillary column conditions (Table S2). For each essential oil, GC–MS analysis showed a chromatographic peak at the corresponding LRI (LRI between 1697 and 1710 on the polar column and between 1252 and 1254 on the nonpolar column). The associated full-scan mass spectrum displayed main mass fragments at  $m/z$  82, 110, 137, and 152. Comparison with the NIST mass spectrometry library gave good similarity at 95% probability with 3-methyl-6-(1-methylethyl)-2-cyclohexen-1-one, known as 3-carvomenthenone or *D,L*-piperitone (Figure 2). On the basis of this interesting finding, GC–MS analyses of fractions F16 and F17 of the wine 1 extract were again conducted in SIM mode, while specifically monitoring for *D,L*-piperitone fragment ions at the corresponding  $m/z$  values of 82, 95, 110, 124, 137, and 152. A chromatographic peak was clearly detected at 1701

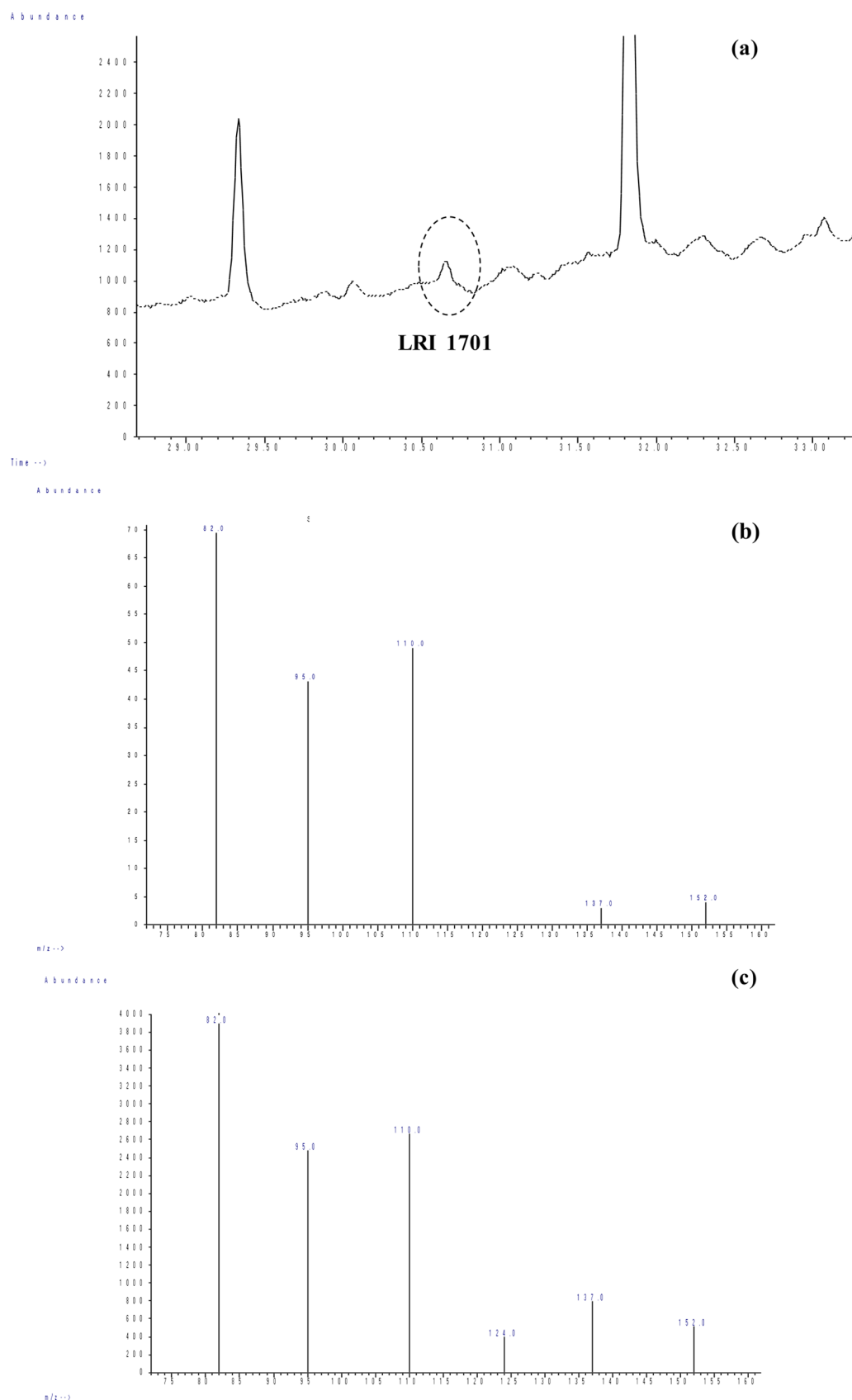
**Figure 2.** Chemical structure of *D,L*-3-methyl-6-(1-methylethyl)-2-cyclohexen-1-one (*D,L*-piperitone).

and 1254 LRI on polar and nonpolar columns, respectively, corresponding to those of OZ1 in fractions extracted from both wine and essential oils. Further analyses using the racemic *D,L*-piperitone reference compound confirmed that the peak found in the wine extract presented the same chromatographic features (LRI at 1705 and 1255 on polar and nonpolar columns, respectively) and mass spectrum characteristics as the *D,L*-piperitone standard (Figure 3 and Table S2).

*D,L*-Piperitone is a cyclic monoterpene ketone with the chemical formula  $C_{10}H_{16}O$  (molecular weight of 152). Its odor is described as “herbal”, “mint”, and “camphor”.<sup>24</sup> The presence of an asymmetrical carbon [C6 (Figure 2)] results in two enantiomers [*D*-(+)- and *L*-(-)-piperitone], which were reported to exhibit analogous aromatic notes in plants.<sup>25,26</sup>

**Quantitation of *D,L*-Piperitone in Red Bordeaux Wines and Contribution to the Aging Bouquet.** *D,L*-Piperitone was quantitated in the 15 red Bordeaux wines samples, at levels ranging from 121 to 1091 ng/L (Table 7). With regard to the four wines used in the aromatic reconstitution study (wines 1–4), both sensory and chemical results revealed that wine 1, which had both the highest typicality score and the most intense mint descriptor [mean value  $\pm$  SD,  $7.2 \pm 0.5$  and  $5.1 \pm 0.7$ , respectively (Table 1)], also contained the highest concentration of *D,L*-piperitone [ $1091 \pm 50$  ng/L (Table 7)]. The concentration was  $\sim 5$  times higher than that in wine 4 ( $223 \pm 22$  ng/L), assessed as the least intense for the mint descriptor [ $2.7 \pm 1.0$  (Table 1)] and also considered atypical in terms of aging bouquet [typicality score of  $2.0 \pm 0.8$  (Table 1)].

Furthermore, when the Pearson correlation test was applied to the 15 wines studied, *D,L*-piperitone levels were significantly, positively correlated with aging-bouquet typicality scores ( $r = 0.627$ ;  $p$  value = 0.05), which highlighted for the first time the fact that *D,L*-piperitone is a molecular marker of the aging bouquet of red Bordeaux wines (Table 7 and Figure 4).



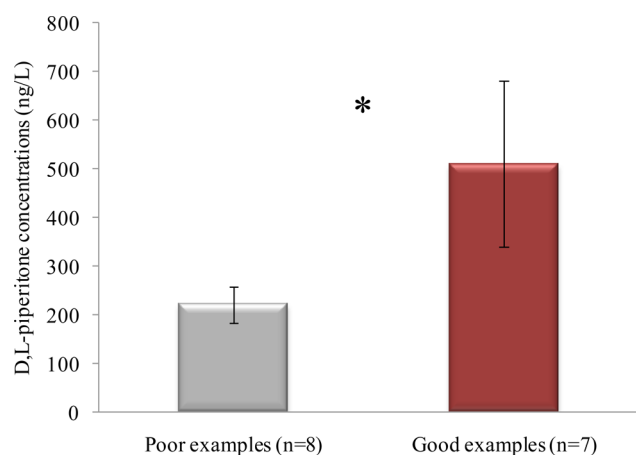
**Figure 3.** (a) GC–MS separation chromatogram of fraction 17 of the wine 1 extract on a BP21 polar capillary column, indicating the LRI corresponding to the odoriferous zone OZ1 found in GC–O (b) mass spectra of D,L-piperitone in wine and (c) as a pure compound.

**Sensory Importance of D,L-Piperitone and Its Quantitation in Red Bordeaux Wines.** To obtain a more accurate

assessment of the contribution of D,L-piperitone to the mint nuances in Bordeaux red wines, further sensory analysis was

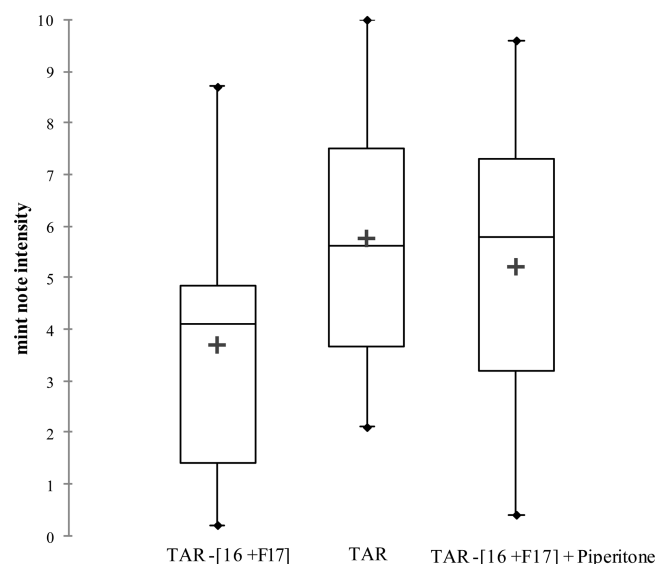
**Table 7.** Characteristics [appellation, vintage, and aging-bouquet typicality score (mean  $\pm$  SD)] and Mean D,L-Piperitone Concentrations ( $\pm$ SD) Found in Red Bordeaux Wines Analyzed ( $n = 15$ )

wine code	appellation	vintage	aging-bouquet typicality score	[D,L-piperitone] (ng/L)
wine 1	Margaux	2004	7.2 $\pm$ 0.5	1091 $\pm$ 50
wine 2	Pomerol	1998	6.0 $\pm$ 0.5	255 $\pm$ 16
wine 3	Pomerol	2004	4.6 $\pm$ 1.1	315 $\pm$ 37
wine 4	Pomerol	2012	2.0 $\pm$ 0.8	223 $\pm$ 22
wine 5	Saint-Emilion	2008	3.3 $\pm$ 1.3	252 $\pm$ 43
wine 6	Pomerol	1996	3.6 $\pm$ 0.7	170 $\pm$ 6
wine 7	Saint-Emilion	2005	3.7 $\pm$ 0.7	177 $\pm$ 18
wine 8	Saint-Estèphe	1997	3.9 $\pm$ 0.5	251 $\pm$ 21
wine 9	Saint-Julien	2005	3.9 $\pm$ 0.2	237 $\pm$ 21
wine 10	Saint-Emilion	2000	4.0 $\pm$ 0.3	178 $\pm$ 19
wine 11	Margaux	2005	5.1 $\pm$ 1.3	706 $\pm$ 14
wine 12	Pauillac	2001	5.2 $\pm$ 1.2	366 $\pm$ 15
wine 13	Margaux	1998	6.5 $\pm$ 0.8	432 $\pm$ 18
wine 14	Pomerol	1998	6.7 $\pm$ 0.6	352 $\pm$ 10
wine 15	Saint-Emilion	2003	6.8 $\pm$ 1.0	370 $\pm$ 8



**Figure 4.** Mean concentrations of D,L-piperitone found in poor (wines with an aging-bouquet score of  $<5.0$ ;  $n = 8$ ) and good (wines with aging-bouquet score of  $>5.0$ ;  $n = 7$ ) examples of the aging-bouquet score of red Bordeaux wines. An asterisk indicates a  $p$  value  $< 0.05$  significant difference.

conducted using aromatic reconstitutions of wine 1 as a model, because of its intense mint aroma. After fractionation of the wine extract, D,L-piperitone was quantitated in fractions 16 and 17 at 822 ng/L. Sensory experiments were then conducted using TAR, TAR – [F16 + F17], and TAR without fractions 16 and 17 but supplemented with D,L-piperitone at concentrations found in the aromatic reconstitution of wine 1 (TAR – [F16 + F17] + piperitone). The intensity of the mint descriptor differed significantly between TAR – [F16 + F17] and all the other aromatic reconstitutions ( $p$  value  $< 0.05$ ). TAR – [F16 + F17] had a mean value of  $4.1 \pm 0.7$ , whereas TAR and TAR – [F16 + F17] + piperitone presented higher mean intensities ( $5.3 \pm 0.9$  and  $5.6 \pm 0.7$ , respectively) (Figure 5). Interestingly, either the presence of fractions 16 and 17 or the addition of D,L-piperitone at the levels found in these fractions significantly



**Figure 5.** Effect of adding D,L-piperitone at the concentrations found in the F16 and F17 fractions issued from wine 1 on the intensity of mint aroma in various aromatic reconstitutions. Abbreviations: TAR, total aromatic reconstitution; TAR – [F16 + F17], total aromatic reconstitution without fractions F16 and F17; TAR – [F16 + F17] + piperitone, total aromatic reconstitution without fractions F16 and F17 and supplemented with D,L-piperitone at the concentrations found in these two fractions. Box plots showing minimal and maximal values; + represents the mean value

increased the mint intensity score, revealing that the sensory impact on the mint descriptor of adding D,L-piperitone to a partial aromatic reconstitution was similar to that of fractions 16 and 17.

Furthermore, significant differences in intensity were observed when a wine without mint aroma was supplemented with increasing concentrations of D,L-piperitone and, more precisely, between the least (125 ng/L) and most (1000 and 2000 ng/L) supplemented samples.

Overall, these findings provided new information about the volatile fraction of the aging bouquet of red Bordeaux wines and, more precisely, its minty nuances. From a methodological point of view, the combination of sensory experiments using aromatic reconstitutions, followed by targeted GC–O and GC–MS analyses of selected fractions, provided an efficient approach for detecting in wine D,L-piperitone, a ketone monoterpene with an odor reminiscent of mint. In addition, whereas many data have been published on the presence of monoterpenes in wines such as 1,8-cineole with a characteristic eucalyptus odor<sup>27</sup> and also monoterpene ketones with minty odors,<sup>28</sup> D,L-piperitone had never been associated with positive wine aging.<sup>29</sup> Our findings highlighted for the first time that adding D,L-piperitone at levels found in wines produced an increase in the perceived intensity of the minty character, both in an aromatic reconstitution and in wine.

Further research should be conducted on a larger set of wine samples to confirm and clarify the overall contribution of D,L-piperitone to the typicality of the aging bouquet of fine red Bordeaux wines, as well as to investigate its role in the mint aroma expression mechanism, either directly or through perceptual interactions. Its enantiomeric distribution will also be studied, as D,L-piperitone, like most of these aromatic molecules, is a chiral compound and significant variations in

perception thresholds are frequently measured between different enantiomers, closely related to the stereochemistry of the corresponding receptor sites.<sup>30–32</sup> Moreover, further chemical analyses of the other two odoriferous zones (OZ2 and OZ3) detected on the nonpolar column are required, to identify the associated compounds and evaluate their role in the perception of mint aroma, through either direct or indirect perceptive interactions with D,L-piperitone.

## ■ ASSOCIATED CONTENT

### ● Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jafc.5b04869.

Aromatic references corresponding to the aromatic descriptors used for sensory analysis (Table S1) and GC–O and GC–MS analyses of fractions 16 and 17 issued from the extract of wine 1, mint essential oils, and the D,L-piperitone reference compound and the corresponding LRI identified on polar (BP21) and nonpolar (HP5-MS) columns (Table S2) (PDF)

## ■ AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*E-mail: [magali.picard@u-bordeaux.fr](mailto:magali.picard@u-bordeaux.fr). Telephone: +33 (0) 5 57 57 58 41. Fax: +33 (0) 5 57 57 58 13.

### Funding

This work received financial support from the Regional Council of Aquitaine, FranceAgriMer, and the Bordeaux Wine Council (CIVB).

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ■ ACKNOWLEDGMENTS

We thank the Châteaux in the Bordeaux area who kindly provided wine samples.

## ■ ABBREVIATIONS USED

GC–O, gas chromatography–olfactometry; GC–MS, gas chromatography–mass spectrometry; TAR, total aromatic reconstitution

## ■ REFERENCES

- (1) Jackson, R. S. *Wine tasting: A professional handbook*, 2nd ed.; Food Science and Technology: San Diego, 2009.
- (2) Picard, M.; Tempere, S.; de Revel, G.; Marchand, S. A sensory study of the aging bouquet of red Bordeaux wines: A three-step approach for exploring a complex olfactory concept. *Food Qual. Prefer.* **2015**, *42*, 110–122.
- (3) Picard, M.; Thibon, C.; Redon, P.; Darriet, P.; de Revel, G.; Marchand, M. Involvement of dimethyl sulfide and several polyfunctional thiols in the aromatic expression of the aging bouquet of red Bordeaux wines. *J. Agric. Food Chem.* **2015**, *63*, 8879 <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jafc.5b03977>.
- (4) Francis, I. L.; Newton, J. L. Determining wine aroma from compositional data. *Aust. J. Grape Wine Res.* **2005**, *11*, 114–126.
- (5) Noble, A. C.; Flath, R. A.; Forrey, R. R. Wine headspace analysis. Reproducibility and application to varietal classification. *J. Agric. Food Chem.* **1980**, *28*, 346–353.
- (6) Guth, H. Quantitation and sensory studies of character impact odorants of different white wine varieties. *J. Agric. Food Chem.* **1997**, *45*, 3027–3032.
- (7) Aznar, M.; López, R.; Cacho, J. F.; Ferreira, V. Identification and quantitation of impact odorants of aged red wines from Rioja, GC–

olfactometry, quantitative GC–MS, and odor evaluation of HPLC fractions. *J. Agric. Food Chem.* **2001**, *49*, 2924–2929.

(8) Campo, E.; Ferreira, V.; Escudero, A.; Cacho, J. Prediction of the wine sensory properties related to grape variety from dynamic-headspace gas chromatography–olfactometry data. *J. Agric. Food Chem.* **2005**, *53*, 5682–5690.

(9) Benkwitz, F.; Nicolau, L.; Lund, C.; Beresford, M.; Wohlers, M.; Kilmartin, P. A. Evaluation of key odorants in Sauvignon blanc wines using three different methodologies. *J. Agric. Food Chem.* **2012**, *60*, 6293–6302.

(10) Barbe, J.-C.; Pineau, B.; Silva Ferreira, A. C. Instrumental and sensory approaches for the characterization of compounds responsible for wine aroma. *Chem. Biodiversity* **2008**, *5*, 1170–1183.

(11) Atanasova, B.; Thomas-Danguin, T.; Langlois, D.; Nicklaus, S.; Chabanet, C.; Etiévant, P. Perception of wine fruity and woody notes: Influence of peri-threshold odorants. *Food Qual. Pref.* **2005**, *16*, 504–510.

(12) Escudero, A.; Campo, E.; Fariña, L.; Cacho, J.; Ferreira, V. Analytical characterization of the aroma of five premium red wines. Insights into the role of odor families and the concept of fruitiness of wines. *J. Agric. Food Chem.* **2007**, *55*, 4501–4510.

(13) Ferreira, V.; Ortín, N.; Escudero, A.; López, R.; Cacho, J. Chemical characterization of the aroma of Grenache rosé wines: aroma extract dilution analysis, quantitative determination, and sensory reconstitution studies. *J. Agric. Food Chem.* **2002**, *50*, 4048–4054.

(14) Escudero, A.; Gogorza, B.; Melús, M. A.; Ortín, N.; Cacho, J.; Ferreira, V. Characterization of the aroma of a wine from Maccabeo key role played by compounds with low odor activity values. *J. Agric. Food Chem.* **2004**, *52*, 3516–3524.

(15) Frank, S.; Wollmann, N.; Schieberle, P.; Hofmann, T. Reconstitution of the flavor signature of Dornfelder red wine on the basis of the natural concentrations of its key aroma and taste compounds. *J. Agric. Food Chem.* **2011**, *59*, 8866–8874.

(16) Pineau, B.; Barbe, J. C.; Van Leeuwen, C.; Dubourdieu, D. Examples of perceptive interactions involved in specific “red-black-berry” aromas in red wines. *J. Agric. Food Chem.* **2009**, *57*, 3702–3708.

(17) Lytra, G.; Tempère, S.; de Revel, G.; Barbe, J. C. Impact of perceptive interactions on red wine fruity aroma. *J. Agric. Food Chem.* **2012**, *60*, 12260–12269.

(18) Stamatopoulos, P.; Frérot, E.; Tempère, S.; Pons, A.; Darriet, P. Identification of a new lactone contributing to overripe orange aroma in Bordeaux dessert wines via perceptual interaction phenomena. *J. Agric. Food Chem.* **2014**, *62*, 2469–2478.

(19) Pineau, B. Contribution à l'étude de l'arôme fruité spécifique des vins rouges de Vitis vinifera L. cv. Merlot noir et Cabernet-Sauvignon. PhD Thesis, Université Victor Segalen, Bordeaux, France, 2007.

(20) Lytra, G.; Tempère, S.; De Revel, G.; Barbe, J. C. Distribution and organoleptic impact of ethyl 2-hydroxy-4-methylpentanoate enantiomers in wine. *J. Agric. Food Chem.* **2012**, *60* (6), 1503–1509.

(21) Martin, N.; de Revel, G. Sensory evaluation: scientific bases and oenological applications. *J. Int. Sci. Vigne Vin.* **1999**, 81–93.

(22) Kovats, E. Gas-chromatographische Charakterisierung organischer Verbindungen. Teil I: Retentionsindizes aliphatischer Halogenide, Alkohole, Aldehyde und Ketone. *Helv. Chim. Acta* **1958**, *41* (7), 1915–1932.

(23) Antalick, G.; Tempère, S.; Šuklje, K.; Blackman, J. W.; Deloïre, A.; de Revel, G.; Schmidtke, L. M. Investigation and Sensory Characterization of 1,4-Cineole: A Potential Aromatic Marker of Australian Cabernet Sauvignon Wine. *J. Agric. Food Chem.* **2015**, *63* (41), 9103–9111.

(24) Luebbe, W. The Good Scent Company (<http://www.thegoodscentcompany.com/data/rw1049441.html#tofrenc>), 1994.

(25) Hrutford, B. F.; Hopley, S. M.; Gara, R. I. Monoterpenes in Sitka spruce: within tree and seasonal variation. *Phytochemistry* **1974**, *13* (10), 2167–2170.

(26) Elaissi, A.; Marzouki, H.; Medini, H.; Larbi Khouja, H.; Farhat, F.; Lynene, F.; Harzallah-Skhiri, F.; Chemli, R. Variation in volatile leaf oils of 13 Eucalyptus species harvested from Souinet arboreta (Tunisia). *Chem. Biodiversity* **2010**, *7* (4), 909–921.



(27) Capone, D. L.; Van Leeuwen, K.; Taylor, D. K.; Jeffery, D. W.; Pardon, K. H.; Elsey, G. M.; Sefton, M. A. Evolution and occurrence of 1,8-Cineole (Eucalyptol) in Australian Wine. *J. Agric. Food Chem.* **2011**, *59*, 953–959.

(28) Robinson, A. L.; Boss, P. K.; Heymann, H.; Solomon, P. S.; Trengove, R. D. Development of a sensitive non-targeted method for characterizing the wine volatile profile using headspace solid-phase microextraction comprehensive two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* **2011**, *1218*, 504–517.

(29) Pons, A. Recherches sur l'arôme de vieillissement prématuré des vins. PhD Thesis, Université Victor Segalen, Bordeaux, France, 2006.

(30) Jones, F. N.; Velasquez, V. Effect of repeated discriminations on the identifiability of enantiomers of carvone. *Percept Mot Skills* **1974**, *38*, 1001–1002.

(31) Brenna, E.; Fuganti, C.; Serra, S. Enantioselective perception of chiral odorants. *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 1–42.

(32) Pelosi, P.; Pisanelli, A. M. Specific anosmia to 1,8-cineole: the camphor primary odour. *Chem. Senses* **1981**, *6* (2), 87–93.

**Identification of Piperitone as an Aroma Compound Contributing to the Mint Nuances  
Perceived in Aged Red Bordeaux Wines**

Magali Picard<sup>\*1,2</sup>, Georgia Lytra<sup>1,2</sup>, Sophie Tempere<sup>1,2</sup>, Jean-Christophe Barbe<sup>1,2</sup>, Gilles de Revel<sup>1,2</sup> and Stéphanie Marchand<sup>1,2</sup>

1: Univ. Bordeaux, ISVV, EA 4577 Œnologie, F-33140 Villenave d'Ornon, France

2: INRA, ISVV, USC 1366 Œnologie, F-33140 Villenave d'Ornon, France

\*corresponding author: magali.picard@u-bordeaux.fr;

Tel: +33 (0) 5 57 57 58 41; Fax: +33 (0) 5 57 57 58 13.

**Table S1.** Aromatic descriptors and corresponding reference solutions used for the sensory analysis

Attribute	Description (reference standard composition)
Undergrowth	Maceration of 10 g of natural dried leaves, humus in 125 mL of hydro-alcoholic solution 12% (v/v) during 24 hours and filtration
Truffle	30 mL of black truffle oil (Trufarome, Cahors, France)
Licorice	Maceration of 14 g of licorice rope (Régalis Phitest, Poilcourt, France) in 125 mL of hydro-alcoholic solution 12% (v/v) during 24 hours and filtration
Mint	3 drops of wild mint essential oil (Pranarôm International, Ghislenghien, Belgium) in hydroalcoholic solution 12% (v/v)
Spicy	½ teaspoon of a mix of spices : clove, cinnamon, ginger, black pepper, nutmeg in 125 mL of hydro-alcoholic solution 12% (v/v)
Toasted	Maceration of 10 g of toasted bread in 125 mL of hydro-alcoholic solution 12% (v/v) during 24 hours and filtration
Fresh red- and black-berry fruit	Maceration of 25 g of a mix of red and black-berry fruits (Picard Surgelés, Fontainebleau, France): blackcurrent, blackberry, gooseberry, raspberry and morello cherry in 125 mL of hydro-alcoholic solution 12% (v/v) during 24 hours and filtration



**Table S2.** GC-O and GC-MS analyses comparison of fractions 16 and 17 issued from extract of wine 1, fractions 16 and 17 issued from mint essential oils and racemic D,L piperitone reference compound. GC-MS LRI corresponded to the peak identified as D,L piperitone in the various samples on polar (BP21) and non-polar (HP5) columns

		<b>Linear Retention Index (LRI)</b>	
		Polar column (BP21)	Non-polar column (HP5)
<b>GC-O</b>	<b>Odoriferous Zone ZO1</b>	<b>1698-1714</b>	<b>1248-1250</b>
<b>GC-MS</b>	<b>SIM mode</b>		
	Extract of Wine 1	1701	1254
	<b>SCAN mode</b>		
	Wild mint essential oil	1697	1254
	Peppermint mint essential oil	1710	1252
	D,L-piperitone reference compound	1705	1255

## Recherches sur le bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux

### Études sensorielle et moléculaire d'un concept olfactif complexe

#### Résumé

Un grand vin de garde se distingue par sa capacité à se bonifier avec le temps, exprimant alors une complexité aromatique particulièrement attendue par les dégustateurs. L'apparition du bouquet de vieillissement, signature de la qualité organoleptique des grands vins vieillissés en bouteille, est un des phénomènes les plus impressionnants de l'œnologie mais également l'un des plus mal connus. En effet, ses déterminants sensoriels et moléculaires ont jusqu'à présent été peu étudiés.

Grâce à une approche holistique séquencée en trois étapes, nous avons pu décrypter sensoriellement le concept du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux. Une définition sensorielle partagée par des professionnels du vin a pu émerger, s'articulant autour de huit notes aromatiques principales : « *sous-bois* », « *truffe* », « *fruits frais rouges et noirs* », « *épice* », « *réglisse* », « *menthe* », « *grillé* » et « *empyreumatique* ». D'autre part, nous avons pu souligner l'importance de l'expertise dans la définition d'un tel concept olfactif, nécessitant à la fois des connaissances œnologiques, des compétences sensorielles et des ressources lexicales.

Par une étude moléculaire ciblée sur certaines classes de molécules aromatiques se formant et/ou conservées au cours du vieillissement en bouteille, nous avons pu identifier que plusieurs composés soufrés volatils tels le sulfure de diméthyle, le 2-furanéméthanthiol et le 3-sulfanylhéxanol contribuaient activement à la typicité du bouquet de vieillissement. Présents à des teneurs significativement plus élevées dans les vins rouges exprimant un bouquet de vieillissement, nous avons montré que ces composés volatils participaient plus particulièrement aux notes aromatiques caractéristiques de sous-bois, truffe et empyreumatique. La mise en œuvre de fractionnements d'extraits de vins et de reconstitutions aromatiques, puis l'application de la GC-O et de la GC-MS sur les fractions d'intérêt ont permis par la suite d'identifier la D,L-pipéritone, un monoterpène associé pour la première fois aux nuances de menthe typiques du bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux. Enfin, nous avons montré que certains paramètres du terroir pouvaient influencer l'expression aromatique du bouquet de vieillissement. La mesure du rapport isotopique ( $\delta C_{13}$ ) de l'éthanol a permis de retracer l'état hydrique des vignes ayant produit les vins étudiés et a montré qu'une contrainte hydrique modérée ou forte de la vigne était favorable à cette typicité. De plus, la différence sensorielle de la note menthe observée entre les vins rouges de Bordeaux semble trouver son origine dans la nature du cépage, avec des teneurs en D,L-pipéritone significativement plus importantes dans les vins pour lesquels le Cabernet Sauvignon est le cépage prédominant.

**Mots clés :** bouquet de vieillissement, vins rouges de Bordeaux, concept olfactif, complexité, composés soufrés volatils, D,L-pipéritone, reconstitutions aromatiques

## Research on the ageing bouquet of red Bordeaux wines

### Sensory and molecular study of a complex olfactory concept

#### Abstract

A wine with ageing potential is noticeable by its ability to improve over time, expressing the aromatic complexity particularly expected by wine tasters. The development of wine ageing bouquet, the "signature" of the organoleptic quality of fine wines aged in bottle, is one of the most fascinating but least known phenomena in oenology. Indeed, both its sensory and molecular markers are poorly documented.

A three-step holistic approach made it possible to decipher the sensory characteristics of the ageing bouquet of red Bordeaux wines. More precisely, a shared sensory definition emerged among wine professionals, structured around eight main aromatic notes: "*undergrowth*", "*truffle*", "*fresh red- and black berry fruits*", "*spicy*", "*liquorice*", "*mint*", "*toasted*" and "*empyreumatic*". Furthermore, the importance of expertise based on oenological knowledge, sensory skills, and lexical capabilities in defining olfactory concepts was highlighted.

A molecular study, targeting specific classes of aromatic compounds formed and/or preserved during bottle ageing, identified dimethyl sulphide, 2-furanmethanethiol and 3-sulfanylhéxanol as key contributors to the typicality of wine-ageing bouquet. These volatile compounds were present in the highest concentrations in all wines with an ageing bouquet and participated more specifically in their undergrowth, truffle, and empyreumatic aromas. Subsequently, wine fractionations and aromatic reconstitutions, analysed by both GC-O and GC-MS, were used to identify D,L-piperitone, a monoterpene which was shown for the first time to be involved in the typical mint nuances in the ageing bouquet of red Bordeaux wines. Finally, influence of some parameters of "terroir" was highlighted. Isotope ratio measurement ( $\delta C_{13}$ ) in ethanol of studied wines was used as an indicator of vine water status and revealed that a moderate to severe water deficit was in favor to the genesis of a wine ageing bouquet. Interestingly, the sensory difference in minty character observed in red Bordeaux wines apparently originated from grapes, as D,L-piperitone levels were significantly higher in wines where Cabernet Sauvignon was dominant.

**Key words:** ageing bouquet, red Bordeaux wines, olfactory concept, complexity, sulphur volatile compounds, D,L-piperitone, aromatic reconstitutions